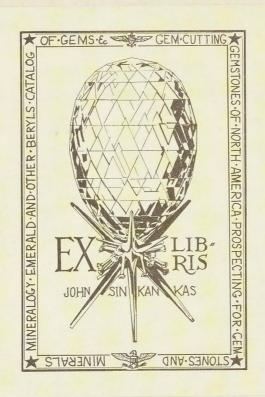
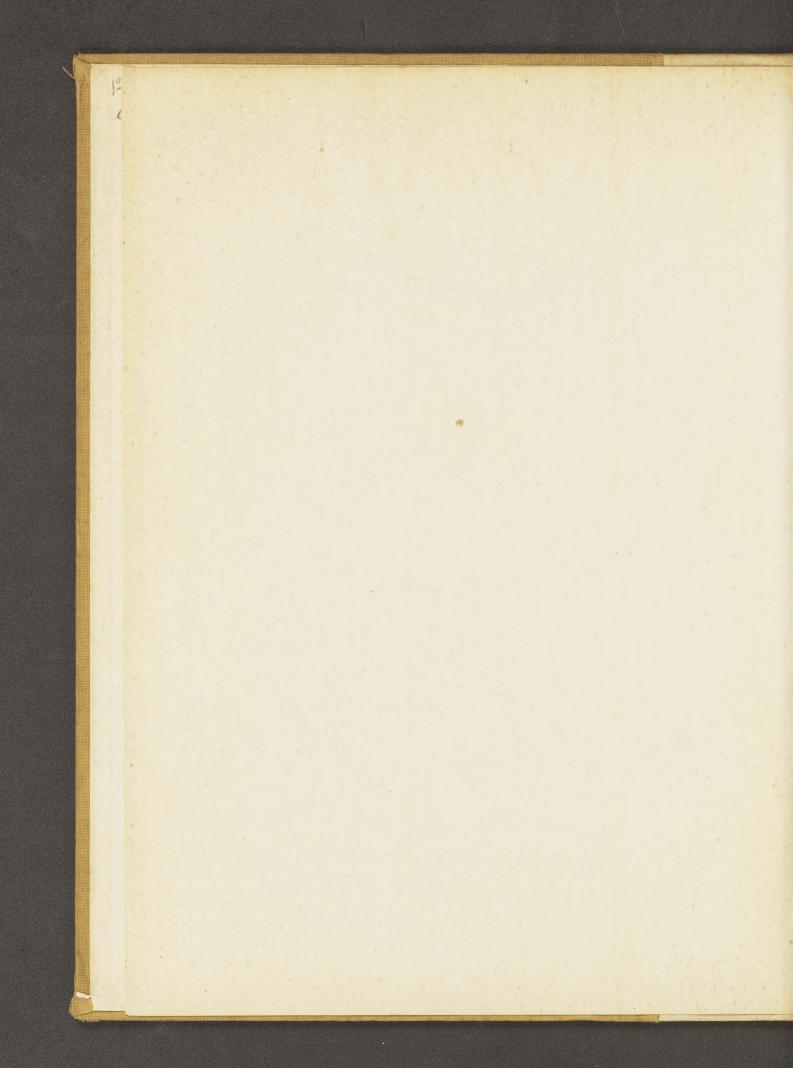
DIDL-Geologe Dr. H.-L. Heck

DR. HERMANN MICHEL DIE KÜNSTLICHEN EDELSTEINE

WILHELM DIEBENER · LEIPZIG



Dipl-Geologe Dr. H.-L. Heck





Die künstlichen Edelsteine

ihre Erzeugung, ihre Unterscheidung von den natürlichen und ihre Stellung im Handel.

Von

Dr. Hermann Michel

Leiter der technischen Untersuchungsanstalt für Edelsteine und Assistent am mineralogischen Universitätsinstitute in Wien.

Mit 33 Textfiguren.

Verlag von Wilhelm Diebener in Leipzig 1914.

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright by Wilhelm Diebener, Leipzig.

Druck von Oskar Leiner in Leipzig.

Vorwort.

Das Thema, welches die vorliegende Schrift in zusammenfassender Weise behandelt, ist in einer nun schon sehr großen Anzahl Spezialabhandlungen nach den verschiedensten Richtungen bearbeitet. So zahlreich diese Arbeiten auch sind, so sind doch noch gewisse Lücken auszufüllen; besonders in physikalisch-mineralogischer Hinsicht sind noch Arbeiten zu liefern, um das Bild vollständig erscheinen zu lassen. Über die mikroskopische Prüfung der Edelsteine, namentlich der künstlichen, wird die Schrift einige genauere Kenntnisse vermitteln, die für eine rasche Untersuchung, ohne große Apparatur in erster Linie verwendbar sein sollen. Bei der gewissen Unsicherheit, die durch das Auftreten der künstlichen Edelsteine verursacht worden ist, wird es immer mehr unerläßlich, daß der Juwelier sich nicht auf seinen persönlichen Blick allein verläßt, sondern sich auch noch objektive Gewißheit über zweifelhafte Steine verschafft. In den weitaus meisten Fällen kann das jeder Juwelier selbst tun, wenn er über ein Mikroskop verfügt, das ihm dann eine Reihe von Eigentümlichkeiten und sicheren Kennzeichen enthüllt, die im folgenden eingehend besprochen werden sollen.

Die Schrift soll aber weiter auch ein Bild über den augenblicklichen Stand der Edelsteinerzeugung geben und es sollen auch die Möglichkeiten und Aussichten bezüglich der jetzt noch nicht praktisch darstellbaren

Edelsteine erwogen werden.

Wenn schließlich noch die Bezeichnungsfrage erörtert wird, so geschieht das aus dem Grunde, weil über diese Frage die widersprechendsten

Ansichten zu treffen sind.

Während die beiden ersten Abschnitte für den in der Praxis stehenden Juwelier nur zum sehr geringen Teile ein Interesse bieten, werden ihm die beiden letzten Abschnitte über die Unterscheidungsmerkmale und über die wirtschaftliche Bedeutung der künstlichen Steine willkommen sein; umgekehrt werden diese Kapitel wieder für jene an Bedeutung verlieren, die sich mehr über die Synthese der Edelsteine orientieren wollen.

Die Schrift wendet sich an alle, welche in irgendeiner Weise mit künstlichen Edelsteinen zu tun haben, sei es nun wissenschaftlich, sei es praktisch im Edelsteinhandel oder in den damit verknüpften Industrien und Gewerben. Für die hervorragende Ausstattung des Buches ist der Verfasser der Verlagsanstalt Wilhelm Diebener in Leipzig zu großem Danke verbunden. Besonders sei Herrn Wilhelm Diebener für sein liebenswürdiges Entgegenkommen in allen Fragen gedankt.

Wien, im November 1913.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort	3
I. Einleitung. Begriff der Synthese. Zweck und Methoden der Mineralsynthese	5
II. Die künstliche Darstellung der einzelnen Edelsteine	10
a) im Handel verbreitete Kunststeine	10
1. Korundvarietäten	10
Rubin	10
Blauer Saphir	24
Gelber, violetter, weißer Saphir	28
Alexandritartiger Kunstsaphir	29
2. Spinell	32
b) wissenschaftlich, aber nicht zu praktischer Verwendung darstellbare Edelsteine und	
Schmucksteine	32
1. Diamant	32
2. Quarz	44
3. Chalcedon	45
4. Opal	45
5. Alexandrit	46
6. Smaragd	46
7. Phenakit	51
8. Euklas	52
9. Topas	52
10. Spodumen	53
c) einige Imitationen von 1. Türkis	53
2. Cordierit	54
III. Unterscheidungsmerkmale	55
a) mikroskopische Unterscheidungsmerkmale	57
b) Färbungen. Verfärbungen und Lumineszenzerscheinungen unter dem Einfluß von	
Radium-, Röntgen-, Kathoden- und ultravioletten Strahlen	79
IV. Der Einfluß der Kunststeine auf den Preis und Absatz der Natursteine.	
Die Handelsbezeichnung der Kunststeine. Export der Kunststeine nach	
Indien (Ceylon)	94

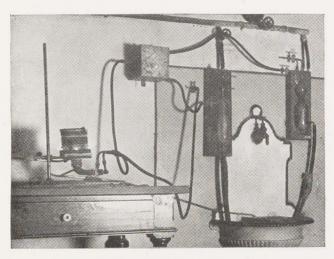
I. Einleitung.

Begriff der Synthese, Zweck und Methoden der Mineralsynthese.

Während heute Schmucksteine und Edelsteine nur aus ästhetischen Gründen getragen werden, waren in früheren Zeiten auch in verschiedenen Arten von Aberglauben wurzelnde Vorstellungen und Gebräuche für das Tragen und Sammeln von Edelsteinen maßgebend. Solange man nun, gleichgültig aus welchen Gründen, Schmucksteine und Edelsteine trägt, solange ist man bestrebt gewesen, sie auf künstliche Weise nachzuahmen und sich so von der Natur unabhängig zu machen, die uns diese Produkte so spärlich darbietet.

Bis in die jüngste Zeit sind jedoch diese Versuche ohne Erfolg geblieben, weil man auf einer viel zu unsicheren Basis arbeitete und nur ziellos herumprobierte. Erst im 19. Jahrhundert kam jener Spezialzweig der Mineralogie, die Mineralsynthese, zur gedeihlichen Entwicklung, deren Ausbau zu den unerläßlichen Vorbedingungen für die Möglichkeit der künstlichen Darstellung von Edelsteinen gehört. Durch die Arbeiten französischer Forscher, wie Gaudin, Sénarmont, Ebelmen, Daubrée Hautefeuille, Perrey, Frémy, Michel-Lévy, Verneuil und namentlich durch die umfassenden Arbeiten von Prof. C. Doelter ist die Mineralsynthese ausgebaut worden, so daß heute ohne sie eine sehr große Anzahl von Problemen der Mineralogie und Geologie unlösbar wäre.

Unter "Synthese" verstehen wir im allgemeinen den umgekehrten Vorgang zur "Analyse", die uns durch Zerlegung eines Körpers in seine einzelnen Bestandteile Kenntnis von dessen Zusammensetzung gibt. Notwendigerweise muß die Analyse der Synthese vorausgehen. Wir werden unter Synthese also den Aufbau, die Zusammensetzung eines Produktes aus jenen einfachen Stoffen verstehen, die uns die Analyse ergeben hat. Es sollte sich also stets bei einer Synthese um ein Zusammenfügen von einzelnen Bestandteilen handeln. In einem etwas übertragenen Sinne nennt man aber heute allgemein künstlich dargestellte Minerale "synthetisch", auch in jenen Fällen, in welchen scheinbar ein Abbau stattfindet, um zu dem erwünschten Endprodukt zu gelangen. Beispiele sollen uns das erläutern. Wenn wir Rubin aus Tonerde (Al2O3) und Chromoxyd (Cr2O3) in geringen Mengen darstellen, liegt offenkundig eine "Synthese" vor. Wenn wir dagegen Talk (Mg3H2Si4O12) schmelzen und im Schmelzprodukt nach dem Erstarren das Mineral Enstatit (MgSiO3) antreffen, so ist das Endprodukt, der Enstatit, einfacher zusammengesetzt als das Ausgangsprodukt. Doch hat dieses vorher ein Zwischenstadium durchgemacht, den schmelzflüssigen Zustand, und in diesem Zustande sind die einzelnen Moleküle abgebaut worden. In dem nun folgenden Kristallisationsprozeß fand aber ein Aufbau zu Kristallmolekülen von der Formel MgSiO3 statt. Es findet also eigentlich hintereinander ein Abbau und dann ein Aufbau statt, sodaß wir doch von Synthese sprechen können. Etwas schwieriger liegt die Sache beim weißen Saphir, der aus amorpher Tonerde (Al2O3) dadurch erhalten wird, daß man sie zum Kristallisieren bringt. Hier ist also das Ausgangsprodukt mit dem Endprodukt chemisch ident und es fragt sich, ob eine Synthese vorliege oder nicht. Nach den jetzt herrschenden Vorstellungen findet bei dem Kristallisationsprozeß eine Anordnung von chemischen Molekülen zu Kristallmolekülen statt, das sind Gebilde, welche mehrere chemische Molekel umfassen; es sind mehrfach Spekulationen über die Größe der Kristallmoleküle, über die Anzahl der darin vereinigten chemischen Moleküle angestellt worden, doch kommen die meisten zu dem Schluß, daß das Kristallmolekül aus einem Vielfachen der chemischen Moleküle besteht. Es gibt beispielsweise Minerale, welche die gleiche chemische Zusammensetzung haben, aber verschiedene kristallographische Gestalt. Es kann der Unterschied entweder bereits im chemischen Molekül gelegen sein, oder aber, das ist der häufigere Fall, die Moleküle ordnen sich beim Kristallisieren zu verschiedenen Kristallmolekülen, welche die verschiedene Form bedingen. Wenn also bei der Darstellung des weißen Saphirs die im amorphen Zustande regellos verteilten chemischen Moleküle zu komplizierteren Kristallmolekülen vereinigt werden, und zu dieser Vorstellung sind wir nach gewissen Erfahrungen berechtigt, so findet tatsächlich eine Synthese statt. Nun läßt sich das Endprodukt vielfach auch durch Einwirkung mehrerer Stoffe aufeinander erzielen, wobei es nicht so einfach ist, in jedem Falle festzustellen, ob ein Abbau oder ein Aufbau



Figur 1. Gasofen nach Leclerq und Fourquignon.

stattgefunden hat, denn wir sind über die Konstitution vieler Minerale und Verbindungen nur sehr wenig unterrichtet.

Im allgemeinen versteht man also unter Mineralsynthese die künstliche Darstellung von Mineralien. Die künstliche Edelsteinerzeugung konnte erst dann Erfolge haben, als die Mineralsynthese zu einem verhältnismäßig hohen Grade ausgebaut war.

In welcher Weise die einzelnen Edelsteine heute künstlich darstellbar sind, sollen die folgenden Abschnitte erläutern.

Vorher sei noch erwähnt, daß man Mineralien auf verschiedene Weise synthetisch darstellen kann. Man kann sie aus dem Schmelzfluß erhalten, man kann jedoch auch aus wässerigen Lösungen oder durch Sublimation Mineralien künstlich erzeugen. Für die praktische Darstellung von Edelsteinen kommen nur Synthesen aus dem Schmelzflusse in Betracht; der Mineraloge bedient sich bei derartigen Versuchen verschiedener Öfen zur Erreichung der nötigen hohen Temperaturen, wie sie in den beigegebenen Abbildungen dargestellt sind. Fig. 1 zeigt einen von Leclerq und Fourquignon konstruierten Ofen für Gasheizung; das nach aufwärts gebogene

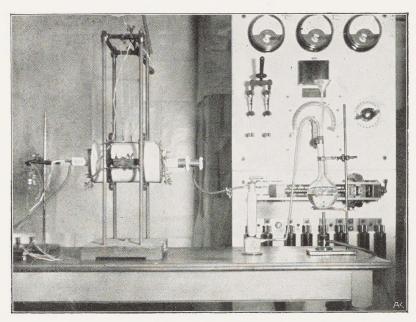
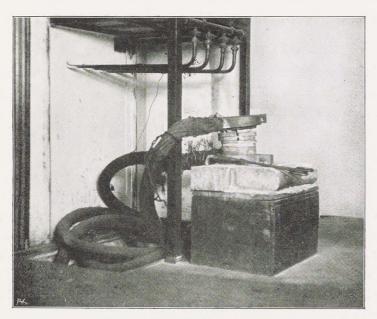


Fig. 2. Elektrischer Widerstandsofen.

Gebläse dieses Ofens wird mit Luft und Leuchtgas gespeist. Zur Erreichung höherer Temperaturen als etwa 1400° kann man ein Knallgasgebläse benutzen, das mit Sauerstoff und Wasserstoff betrieben wird. Die Flamme des Gebläses umspült den in dem tönernen Mantel befindlichen Tiegel; die nötige Druckluft wird durch zwei Wasserstrahlpumpen geliefert, der Kopf des Gebläses wird zweckmäßig mit Wasser gekühlt. Diese Anordnung genügt für eine große Zahl von Synthesen, wenn die Temperaturen nicht allzuhoch sein sollen. Es lassen sich mit großem Vorteil auch

elektrische Öfen für die Synthese aus dem Schmelzflusse verwenden. Figur 2 stellt einen elektrischen Widerstandsofen von W. C. Heraeus dar. Ein Rohr aus schwer schmelzbarer Masse wird durch eine dünne Platinfolie, die spiralenförmig an der Außenseite des Rohres angebracht ist und durch die ein elektrischer Strom geschickt wird, erwärmt. Die abgebildete Versuchsanordnung zeigt den Ofen in Horizontalstellung und zwar wird die Substanz hier in einem zweiten, vom Heizrohre umgebenen



Figur 3. Elektrischer Kurzschlußofen.

Rohr erhitzt, durch welches ein Gas geleitet wird. Figur 3 ist die Abbildung eines sogenannten Kurzschlußofens; durch die dicken Kabel wird ein starker Strom, (bis zu 1200 Ampère), geschickt, der von den beiden Kupferringen an den Enden des Kabels durch zwei Kohleplatten zu dem senkrecht stehenden Heizrohre aus Kohle geführt wird. Dieses Rohr umgibt den Tiegel mit der Schmelzmasse und erwärmt sich in kürzester Zeit bis auf 1800 bis 2000°, während in dem vorher beschriebenen Ofen nur Temperaturen bis zu 1400° zu erreichen sind.

II. Die künstliche Darstellung der einzelnen Edelsteine und Schmucksteine.

Dieses Kapitel wollen wir in drei Untergruppen teilen, von denen die erste

a) im Handel verbreitete Kunststeine

betrifft, während die zweite sich mit jenen Edelsteinen und Schmucksteinen befaßt, welche zwar wissenschaftlich einwandfrei dargestellt werden können, deren Darstellung zu praktischen Zwecken jedoch bis jetzt nicht gelingt. Die dritte Untergruppe soll einige im Handel bisweilen als "künstlich dargestellt" bezeichnete Imitationen behandeln.

1. Korund.

Von allen Edelsteinen gelang zuerst die künstliche Darstellung des Korundes in seinen Varietäten. Der Korund ist kristallisierte Tonerde, das ist eine Verbindung von Aluminium mit Sauerstoff im Verhältnis 2:3 sodaß auf je 2 Atome Aluminium 3 Atome Sauerstoff kommen, was in der Formel Al₂O₃ seinen Ausdruck findet. Die rot gefärbten Korunde heißen Rubine, die blauen Saphire, andersgefärbte bezeichnet man entweder als farblose = weiße, gelbe, grüne, violette Korunde oder vielfach auch als gelbe usw. Saphire. Der Rubin wurde zunächst darzustellen versucht, nachdem es gelungen war, Korunde in ihrer farblosen Varietät herzustellen.

Rubin.

Die Versuche, Rubin darzustellen, sind schon seit langer Zeit mit Erfolg gekrönt gewesen¹). Bereits 1837 vermochte Gaudin (Comptes

¹⁾ Ich halte mich im folgenden bei der Aufzählung der älteren Literatur in der Hauptsache an die Zusammenstellung in C. Hintzes Handbuch der Mineralogie, I. Band, pag. 1777.

rendus 1837, 4, 999), Tonerde in Kristallen darzustellen, indem er ein vorher geglühtes und gepulvertes Gemenge von Alaun und Kaliumsulfat oder Tonerde und Kaliumsulfid in einem mit Kienruß ausgeschlagenen Tontiegel erhitzte. Im Jahre 1839 wiederholte Elsner (Journ. f. prakt. Chemie 1839, 17, 175) die Versuche in ähnlicher Weise, er verwendete das durch Glühen aus Ammoniakalaun erhaltene weiße Pulver gemengt mit Kaliumbichromat und erhielt rosenrote, halbkugelige Aggregate von der Härte des Korundes. Böttger führte ebenfalls solche Versuche aus (Neues Jahrbuch für Mineralogie 1841, 586). Sénarmont ging an das Problem von einer anderen Seite heran und schloß Aluminiumchlorid oder Aluminiumnitrat in ein Rohr ein und erhitzte es sodann auf 350° C. Er bekam einen aus mikroskopischen Rhomboedern bestehenden Sand von Al₂O₃ (Compt. rend. 1851, 32, 762). Ebelmen (Annal. chim. phys. 1848, 22, 213) schmolz Tonerde mit Borax (Borsäure allein versagte), und erhielt Rhomboeder mit Basis, durch Zusatz von Chromoxyd rubinrot, sowie mit Baryum- oder Natriumkarbonat und erhielt in diesem Falle sechs- oder zwölfseitige Tafeln mit einem spezifischen Gewichte von s = 3.928; diese letzteren Kristalle sind denen von Gaudin sehr ähnlich. Daubrée (Compt. rend. 39, 135) erzielte Kristalle durch Einwirkung von dampfförmigen Chloraluminium auf glühenden Kalk. Henri Sainte-Claire Deville und Caron (Compt. rend. 1858, 46, 764) zersetzten Fluoraluminium durch Borsäure bei hoher Temperatur und erhielten glänzend weiße Tafeln, die durch Zusatz von Fluorchrom seltener blau, häufiger rot gefärbt waren und durch besonders reichlichen Chromzusatz grüne Farbe annahmen. Debray (Compt.rend. 52, 985) glühte Aluminiumphosphat mit dem 3 bis 4fachen Gewicht an Alkalisulfat, ließ weiter Salzsäuredämpfe auf Natriumaluminat oder ein Gemenge von Aluminiumund Calciumphosphat bei hoher Temperatur einwirken. Hautefeuille (Annal. chim. phys. 1865, 4, 129) ließ amorphe Tonerde kristallisieren, indem er sie in einem Platinrohr hoch erhitzte und lange Zeit mit Fluorwasserstoff und Wasserdampf beladenes Stickgas darüber leitete. Gaudin, der als erster in dieser Zusammenstellung genannt ist, erhielt 1869 (Compt. rend. 1869, 69, 1342) beim Schmelzen von Tonerde im Knallgasgebläse eine Kugel mit Kristallfacetten. Schuch (bei Gmelin Kraut, Anorg. Chem. 1886, 2, 217) erhielt glänzende, Glas ritzende hexagonale Blättchen beim Erhitzen von Kryolith im Platintiegel über dem Gebläse; Mallet (Ann. Pharm. 186, 155) glühte Aluminium mit Soda im Kohletiegel und erhielt ähnliche Kristalle, Hampe erzielte solche (Ann. Pharm. 183, 75) bei Darstellung von Bor-Aluminium.

Einen wichtigen Wendepunkt in der künstlichen Darstellung der Korunde bedeuteten die Versuche Frémys und Feils (Compt. rend. 85, 1029), welche ein Bleialuminat in kieselsäurereichen Tiegeln erhitzten und beim Erkalten zwei Schichten im Tiegel erhielten, eine randliche glasige, aus Bleisilicat bestehend, sowie eine innere reichlich mit Kriställchen von Korund besetzte Schicht. Die Kriställchen waren bei Zusatz von 2 bis 3% Kaliumdichromat rubinrot gefärbt, durch Zusatz von einer geringen Menge Kobaltoxyd mit einer Spur Kaliumdichromat wird blaue Farbe erreicht.

Auch durch Einwirkung von Aluminiumfluorid und Baryumfluorid aufeinander wurden bei Zusatz von Kaliumdichromat Rubinkriställchen erhalten. Diese Frémyschen Rubine sind bereits zur Uhrenindustrie verwendet worden, waren aber zu Schmuckstücken noch ungeeignet. Jann et az fand sie hexagonal.

Es folgen nun einige Versuche von St. Meunier, Mallet, Parmentier, Hautefeuille und Perrey, Moissan, die aber keine weiteren Fortschritte brachten. Erst als Frémy, jetzt zusammen mit Verneuil, wieder Versuche unternahm, erfuhr die praktische Lösung der Frage eine weitere Förderung. Sie verwendeten nunmehr besonders Fluorbaryum, Fluorcalcium und Kryolith unter Zusatz von etwas Chromsäure, um Tonerde zum Kristallisieren zu bringen (Compt. rend. 1887, 104, 737). Im Jahre 1891 legten beide ihre gesamten Erfahrungen in einem Artikel nieder (Compt. rend. 1891, 111, 667), in dem auch mehrere Verbesserungen angegeben werden. So erhält man durch Zusatz von etwas Kali, durch längere Schmelzdauer und Anwendung erheblich größerer Quantitäten größere

Kristalle von Rubin, die zum Teil violett und blau gefärbt sind. Die Autoren vermuteten daher, daß die Farbe des Saphirs nur auf einer anderen Oxydationsstufe des Chromgehaltes beruhe. Der Tiegel soll aus porösem Material bestehen, um das Eindringen von feuchter Luft zu ermöglichen. Aus diesen Rubinen konnte der Juwelier Taub in Paris Schmuckstücke anfertigen. Frémy arbeitete bei diesen Versuchen mit Tiegeln von etwa 50 Liter Inhalt, der Versuch dauerte 8 Tage, die Temperatur war konstant ca. 1500°. Sehr wichtig für die Größe der Kristalle war außer der Porosität des Tiegels die Gegenwart von Kali, das vielleicht als Schmelzmittel wirkte

Durch die Verwendung von Fluorverbindungen wurde das Umkristallisieren der Tonerde sehr gefördert, sodaß diese jetzt erhaltenen Kristalle unvergleichlich größer waren als jene, welche Frémy früher bei seinen Versuchen mit Tonerde und Minium erhalten hatte. (Daraus hatte sich ein Bleialuminat gebildet, welches dann beim Erhitzen in irdenen Tiegeln die oben besprochene Schicht von Bleisilicat und Rubin-



Fig. 4. Frémyscher Rubin. Nach R. Brauns.

kristallen ergab.) Es bildet sich wahrscheinlich zunächst Aluminiumfluorid, das durch von außen zutretenden Wasserdampf in Aluminiumoxyd verwandelt wird nach der Formel

$$2\,\mathrm{AlF_3} + 3\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{Al_2O_3} + 6\,\mathrm{HF}$$

Diese Art von Rubinen sind als "rubis scientifiques" bezeichnet worden, doch sind sie nur selten erhältlich.

Figur 4 zeigt einen Frémyschen Rubin in 30 facher Vergrößerung; auf dem großen Individuum sind mehrere kleine Individuen in paralleler Stellung aufgewachsen. Die Abbildung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrates Prof. R. Brauns in Bonn, welcher dieselbe für das Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 8. Band, 964 anfertigte. Figur 5 stellt ein Stück aus einem beim Frémyschen Verfahren

benützten Tiegel dar, auf welchem an der Innenseite die dünntafeligen Kriställchen meist mit der Tafelfläche senkrecht zur Tiegelwand aufgewachsen sind.

Die Frémyschen Rubine wurden von G. Melczer (Zeitschr. f. Kristallogr. 1902, 35, 571) genau untersucht und beschrieben. Es treten die Flächen eines Rhomboeders und der Basis vorherrschend auf; er fand tafelförmige Zwillinge nach der Basis.

Sehr interessant sind die von dem gleichen Autor gegebenen Zahlen für die Brechungsquotienten. Für ω_c gibt Melczer an:



Figur 5. Frémysche Rubine.

Frémysche Kristalle 1,7681 bis 1,7714 natürliche Kristalle 1,7643 bis 1,7687 (Birma und Ceylon)

für Ec

Frémysche Kristalle 1,7597 bis 1,7628 natürliche Kristalle 1,7563 bis 1,7602

Die Werte für die Brechungsexponenten steigen mit der Intensität der Färbungan. Auch einkleiner Unterschied in dem spezifischen Gewichte ließ sich in gleichem Sinne konstatieren.

Zwischen dunkelrotem Birmarubin und Frémyschem Rubin herrscht große Übereinstimmung, die Brechungsexpo-

nenten sind nahezu gleich, dagegen zeigen sich ganz beträchtliche Unterschiede gegenüber den verhältnismäßig schwächer gefärbten Birmaner Kristallen.

Bereits vor dem Erscheinen der zusammenfassenden Arbeit von Frémy waren in den Jahren 1882 und 1883 eine große Menge von Rubinen auf den Markt gebracht worden. Die Beunruhigung, die sie hervorriefen, war sehr groß, man hatte über ihre Entstehung keinen Anhaltspunkt; daß sie wohl künstlich waren, wußte man. Es ist auch bis heute nichts sicheres über den Erzeuger dieser Rubine bekannt geworden; es verlautet, es sei

ein Pfarrer in einem kleinen Dorfe gewesen, der sie erzeugte. An anderen Stellen findet man den Namen Wyse angegeben, sowie erwähnt, daß Wyse die Rubine durch Zusammenschmelzen kleiner Abfälle von Rubin herstellte. Sicheres weiß man aber, wie gesagt, nicht. Diese Rubine kamen unter dem Namen "Genfer Rubine", "rubis de Genêve" in den Handel, wurden mit etwa 100 Mark pro Karat bezahlt, verschwanden aber dann ebenso plötzlich.

Im Jahre 1886 veröffentlichte E. Jannetaz in Paris eine Mitteilung über künstliche Rubine (Bull. de la soc. franç. d. minéralogie, Paris 1886, 9, 321), in der er ausführte, daß seit kurzer Zeit in ziemlich großer Menge im Handel Rubine erscheinen, deren Farbe etwas ungewöhnlich und deren Feuer etwas weniger lebhaft sei, als bei den indischen Rubinen. Härte und spezifisches Gewicht, sowie optische Eigenschaften seien jedoch die echter Steine. Ch. Friedel fand auch die chemische Zusammensetzung übereinstimmend, vermutete jedoch eine künstliche Herstellung auf Grund von runden, dunklen Bläschen, die diese Steine reichlich zeigten. Es wurden deshalb Versuche angestellt und auch kleine mit Chromsäure gefärbte Kristalle erhalten, welche sich in einer Crookeschen Röhre ganz ebenso verhielten, wie die zweifelhaften Steine, die im Handel aufgetaucht waren; sie sendeten nämlich ein lebhaftes, sehr helles Rot aus, während das Licht der indischen Rubine feuerrot ist. Die bis dahin von Frémy dargestellten Rubine blieben matt, nach Jann et az Vermutung wohl infolge eines kleinen Gehaltes an Blei. Diese Rubine sind wohl solche "Genfer Rubine" gewesen.

In den ersten Jahren zwischen 1890 und 1900 wiederholte sich das gleiche, wieder tauchten am Markt künstliche Rubine auf; aber diesmal erfuhr man, wie dieselben erzeugt wurden. Ein Chemiker, namens Michaud erzeugte sie durch Zusammenschmelzen kleiner Abfälle von Rubin, also auf dieselbe Methode, die man dem Schweizer Wyse zuschrieb. Diese Rubine vermochten aber nicht lange ihre ursprünglichen Preise zu erhalten, infolge des Bekanntwerdens des Verfahren wurden allenthalben solche Rubine fabriziert und so sank der Preis von etwa 100 bis 150 Franken im Jahre 1893 herunter bis auf etwa 0,3 Franken im

Jahre 1904. Diese Rubine hießen "rubis reconstitués" und obwohl sie jetzt nur noch sehr selten anzutreffen sind, so wird doch der Name "reconstitué, rekonstruiert" ganz zu Unrecht noch heute irrtümlich auf die Kunststeine, die synthetischen Rubine, Saphire usw. angewendet, obwohl diese ihrem Wesen nach etwas völlig anderes darstellen.

Die rekonstruierten Rubine sollen teilweise glasig und weniger hart gewesen sein; sie sind zudem nicht kristallographisch und optisch einheitliche Individuen.

Vielfach wurde Korund in Silicatschmelzen als zufälliges Produkt erhalten und über die Bedingungen, unter denen sich Korund in Silicatschmelzen und Gesteinen bildet, hat J. Morozewicz (Tschermaks Min. petr. Mitt., 1899, 18, 1) ausführliche und eingehende Studien gemacht, sowie auch die einschlägige Literatur in dieser Hinsicht zitiert. Er besprach in seiner Arbeit auch die Synthesen des Korunds und ordnete sie in zwei Gruppen, die auf trockenem und die auf nassem Wege, die ersteren wieder in vier Untergruppen; die erste davon umfaßt die Versuche, bei denen amorphe Tonerde zum Kristallisieren gebracht wird (Gaudin, Moissan, Verneuil), die zweite die Versuche der Darstellung des Korundes aus Schmelzen, bei denen verschiedene Stoffe als Lösungsmittel dienen (Exner, Ebelmen, Parmentier, Frémy und Feil, Hautefeuille und Perrey), die dritte die Versuche, bei denen Haloid- und andere Verbindungen mit Aluminium durch Wasserdämpfe, Borsäure u. dgl. zersetzt werden (St. Claire Deville und Caron, Debray, Hautefeuille, Frémy und Verneuil, St. Meunier), die vierte Untergruppe umfaßt die Versuche, bei denen tonerdehaltige Verbindungen bei hoher Temperatur zersetzt wurden (Gaudin, Debray).

Auf nassem Wege erhielt außer Sénarmont noch Bruhns (Neues Jahrb. f. Min. 1889, II, 63), sowie Weinschenk (Zeitschr. f. Kristallogr. 17, 503) und Friedel (Bull. soc. min. Paris 1891, 14, 7) Korund-kriställchen. Nach C. Doelter (Edelsteinkunde 1893, 102) könnte man die Bildung auf nassem Wege auch durch Zersetzung von Aluminiumsalzen vermittelst kohlensaurem Alkali bei hohem Druck erzielen.

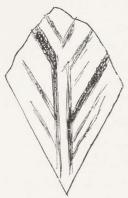
C. F. W. A. Oetling verwendete Borax in gleichen Mengen als Lösungsmittel der Tonerde und erhielt bei Zusatz von kohlensaurem Baryum und doppeltchromsaurem Kalium tafelige, rötlich gefärbte Kristalle von Korund. (Tschermaks Min. petr. Mitt., 1898, 17, 351.)

Noch einer Methode, die aber ebenfalls praktisch heute keine Verwendung findet, soll Erwähnung getan werden, bevor wir zur Besprechung jener Methode übergehen, nach welcher derzeit die künstliche Darstellung des Rubins im großen betrieben wird. Wenn ein Gemisch von Aluminiumgries (feinkörnigem Rohaluminium) und Eisenoxyd durch einen brennenden Magnesiumdraht oder durch eine aus Baryumsuperoxyd und Magnesiumpulver bestehende Zündkirsche in Reaktion gebracht wird, so setzt sich das Gemisch unter außerordentlich starker Wärmetönung zu Eisen und Aluminiumoxyd um; die Temperatur, welche durch diese Wechselwirkung erzielt wird, liegt bei 3000° Celsius. Das Eisen schmilzt sofort als Metall zusammen, das Aluminiumoxyd bildet eine auf dem Eisen schwimmende Schlacke, welche beim Abkühlen zu Kristallen von Korund erstarrt. Dieses Verfahren ist als Goldschmidtsches Thermitverfahren bekannt.

F. Rinne untersuchte 1900 (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1900, I, 168) die bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren entstandenen Kriställchen von Korund. Es waren Täfelchen von 1 cm Durchmesser und mehr und einer Dicke von etwa ½ mm, die meist die Gestalt eines Rhombus besaßen, rippenähnliche Verdickungen zeigten und durch Chromoxyd rot gefärbt waren. In der Richtung der optischen Achse zeigte sich bei der Untersuchung mit dem Spektroskop "ein im Orange kräftig beginnender, über Gelb sich erstreckender und im Grün auslaufender Absorptionsstreifen und weiterhin ein deutliches vom Ausgang des Blau sich allmählich verstärkendes und bis zu den Grenzen des sichtbaren violetten Spektrenteils anhaltendes Absorptionsfeld". Ganz dieselben Eigenschaften zeigte ein Rubin von Pegu, woraus F. Rinne auf die Identität des Färbemittels schloß.

Durch Verwendung von Eisen besaßen die Kriställchen eine mehr oder minder tiefe, gelblichbraune Farbe (Figur 6).

Auch O. Mügge hat solche Kriställchen, die bei der Darstellung des Chroms nach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren erhalten worden waren, geprüft. Er beschrieb Zwillingsbildungen, die Kriställchen waren etwas bläulichrot. Die Färbung ist auch in demselben Kristall bisweilen ungleichmäßig, der ordentliche Strahl ist pfirsichblutrot bis bläulichrot, der außerordentliche Strahl blaßrotgelb bis strohgelb und grünlichgelb. Nach H. Goldschmidts Angaben ritzen die Kristalle selbst noch Bohrdiamanten, nach O. Mügge sind sie so hart wie klare Saphire. Handels-



Figur 6. Beim Thermitverfahren entstandener Rubin. Nach F. Rinne.

wert besitzen sie jedenfalls keinen. Bei dieser Gelegenheit wies O. Mügge (Tschermaks Min. Petr. Mitt. 1900, 19, 165) darauf hin, daß es zur Darstellung des Korund aus Silicatschmelzfluß nicht der Einwirkung von Kristallisatoren bedarf, wie bereits Hautefeuille und Perrey (Bull. soc. franç. de min. 1890, 13, 147) Brun (Archiv science phys. nat, (3), 1891, 25, 239) Morozewicz (Zeitschr. f. Krist. 1895, 24, 281) gezeigt haben.

J. Friedländer beschrieb die von Pacquier auf der Pariser Weltausstellung von 1900 ausgestellten Rubine (von Pacquier künstlich hergestellt), die ein reines Karminrot zeigten und die er an den Einschlüssen als solche erkannte. (Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleißes 4. Februar 1901.)

In den folgenden Jahren erschienen eine größere Anzahl von Arbeiten von Prof. A. Verneuil, in denen dieser über ein neues von ihm gefundenes und erprobtes Verfahren zur Darstellung künstlicher Korunde in größeren Exemplaren berichtete, nach welchem heute in Frankreich wie auch in Deutschland gearbeitet wird. Bereits im Jahre 1891 hatte A. Verneuil über Einzelheiten seines Verfahrens der Akademie der Wissenschaften in Paris in verschlossenen Briefen Mitteilung gemacht (siehe R. Brauns, Aus der Natur 1910, 485). Aber erst in den Jahren um 1900 berichtete A. Verneuil öffentlich über sein Verfahren. (Annal. de chimie et de physique 1904, 20, Compt. rend. 135, 147, 151). Im Prinzip beruht das Verfahren darauf, daß auf ein Stäbchen gebrannter Tonerde ein Knallgasgebläse mit feiner Öffnung ¹²/₁₀ mm gerichtet wird und durch den Strom des Knallgasgebläses selbst ein feines Pulver von der Zusammensetzung der gewünschten Varietät in die Flamme geblasen wird. Das geschmolzene Pulver schlägt sich auf dem Stäbchen nieder und erstarrt kristallin. Die ersten auf diese Weise erhaltenen Produkte waren kleine Kugeln von 5–6 mm Durchmesser und 2,5–3 g Gewicht. A. Verneuil hat das Verfahren noch verbessert und gibt (Annal. de chimie et physique 1904, 20)

als Grundbedingungen für ein vollständiges Gelingen der Synthese an:

- 1. Jede Überhitzung und damit jedes Verdampfen des geschmolzenen Aluminiumoxydes muß vermieden werden; es muß die Schmelzung in der sauerstoffärmsten, dafür wasserstoffreichsten Partie der Knallgasflamme geschehen, um jedes Aufschäumen zu vermeiden.
- 2. Das Schmelzgut muß ganz allmählich in feingepulvertem Zustande während des Schmelzens zugeführt werden.
- 3. Die Berührungsfläche der geschmolzenen Masse mit der Unterlage muß möglichst klein sein,

To the second se

Fig. 7. Schmelzofen nach A. Verneuil.

damit beim Erstarren nicht Risse auftreten. (Nach dem Referat von M. Bauer im N. Jahrb. f. Min. 1906, I, 15.)

Diese Bedingungen erfüllt der von A. Verneuil konstruierte Apparat, in seiner derzeit gebrauchten Form, der in Figur 7 schematisch abgebildet ist.

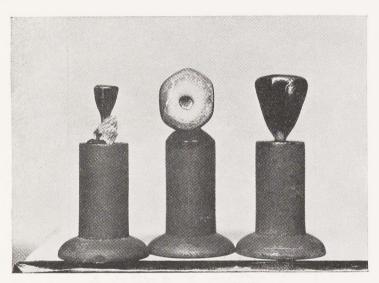
In der zylindrischen Büchse P ist das Ausgangsprodukt in feinst gepulvertem Zustande untergebracht; durch einen elektrischen Hammer oder eine sonstige mechanische Vorrichtung wird die Büchse in regelmäßigen Intervallen erschüttert, wobei jedesmal durch das feine Sieb, welches den Boden der Büchse bildet, eine kleine Quantität des Pulvers herausfällt. Dieser Prozeß wird von Verneuil als "Aussaat" bezeichnet (semage). Die

Stärke der Erschütterung kann geregelt werden. Das ausgestreute Pulver fällt in die vertikal gestellte Röhre, in der die Büchse P angebracht ist. Durch die Zuleitung bei O wird Sauerstoff zugeführt, der in der gleichen Röhre nach abwärts streicht und dabei das Tonerdepulver in die Spitze der sich verengenden Röhre treibt. Ungefähr in der Mitte des Apparates wird bei H Wasserstoff zugeführt, der im Verein mit dem Sauerstoff an der Spitze der inneren Röhre eine Knallgasflamme liefert. Das Pulver fällt auf den Stift R auf, der sich genau senkrecht unter der Spitze des Gebläses befinden soll und wird dort geschmolzen; es bildet sich nach und nach ein einheitliches kristallisiertes Individuum, das durch Stoffzufuhr von oben her wächst. Nach A. Miethe (Prometheus 1910, 137), wäre bei dieser Darstellung der künstlichen Edelsteine ein bis dahin unbekanntes Prinzip der Kristallbildung benutzt worden, nämlich, daß man geschmolzene Tröpfchen einer Substanz unter gewissen Kunstgriffen so anlagern kann, daß der Kristall selber durch die Anlagerung der Tröpfehen so regelmäßig weiter wächst, wie wenn er sich in einer Lösung der betreffenden Substanz gebildet hätte. Es müsse also die Zufuhr von geschmolzener Substanz zu dem bereits fertig gebildeten Kristall, dessen Temperatur äußerst nahe am Schmelzpunkt der Substanz gehalten werden muß, so sparsam erfolgen, daß die einzelnen Tröpfchen Zeit haben, sich in paralleler Orientierung anzulagern. Dasselbe Prinzip ist bei der Bildung von Eiszapfen wirksam. Übrigens gibt es auch Stalaktiten von Kalkspat, welche an ihrem unteren Ende deutliche Kristallflächen erkennen lassen und einen einheitlichen Kristall darstellen.

Der Stift R ist durch eine Vorrichtung verstellbar, so daß er stets genau senkrecht unter die Gebläsespitze sowie auch immer in der richtigen Höhe in der Flamme gehalten werden kann. Bei den ersten Versuchen von Verneuil bestand der Stift aus Tonerde, die durch etwas kohlensaures Kali zusammengebacken war.

Wenn Leuchtgas neben Sauerstoff zur Verwendung kommt, soll es möglichst viel schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, der Sauerstoff soll möglichst rein sein, die erreichte Temperatur liegt bei 1880°. Der untere Teil des Apparates ist durch eine Umkleidung mit tönernen Muffeln vor zu großen Wämeverlusten geschützt, der Schmelzprozeß kann durch ein Fensterchen beobachtet werden. Ein Arbeiter bedient eine ganze Reihe von solchen Apparaten, er verstellt den Stift R, reguliert die Gaszufuhr und die Erschütterung der Büchse P.

Durch diesen Apparat werden kegelförmige Schmelztropfen erhalten (siehe Figur 8 und 9), die mit ihrer Spitze auf dem Stifte R aufsitzen und nach

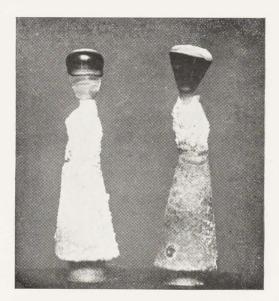


Figur 8. Schmelztropfen (nach R. Brauns).

oben breiter werden. Obwohl sie einheitliche Kristallindividuen sind, prägt sich das selten an ihrer äußeren Gestalt bereits aus. Meist ist nur eine Kristallfläche beliebig schief am Mantel des Kegels vorhanden, doch läßt sich häufig an der Oberfläche des Tropfens ein Netzwerk feiner Linien beobachten, die auf die Kristallstruktur des Tropfens hinweisen. Außerordentlich selten sind Tropfen zu finden, welche wie der mittlere der drei auf Figur 8 dargestellten Tropfen auch äußerlich Kristallgestalt zeigen. Die sechs Flächen bilden sich im oberen Teil des Kegels aus, der unten runde Gestalt hat. Die Abbildung verdanke ich Herrn Geheimrat R. Brauns

in Bonn, der zuerst diese Erscheinung beschrieben hat (Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 8. Band, 967) und bitte auch hier meinen verbindlichen Dank entgegenzunehmen.

Der ganze Tropfen ist rein und klar, nur am unteren Ende des Tropfens, am Hals und dem am oberen Ende gebildeten Boden ist eine trübe Masse vorhanden. Am Hals ist es zumeist eine ganz unregelmäßig begrenzte gesinterte Masse (siehe Figur 9), am oberen Ende ist eine mehr oder minder



Figur 9. Schmelztropfen auf ihrer Unterlage.

dicke Haut vorhanden. Vielfach sind kleine Kriställchen am Fuße des Tropfens zu beobachten.

Wyrouboff hat die ersten Produkte, die A. Verneuil mit diesem Apparate erhielt, geprüft und sie als einheitliche Individuen erkannt; infolge des Verdampfens von Cr₂O₃ entstehen Schlieren.

Wyrouboff konstatierte das allgemein gültige Gesetz, daß bei solchen Schmelzflüssen die Achse der größten Symmetrie stets auf der Erstarrungsfläche senkrecht steht.

Als Ausgangsprodukt wird aus Ammoniumtonerdealaun gefälltes und geglühtes Aluminiumoxyd benutzt, dem nachher das entsprechende Quantum des Färbemittels zugesetzt wird, beispielsweise 2,5% Chromoxyd zur Rotfärbung. Doch ist es besser, gleich der Ammoniaktonerdealaunlösung eine entsprechende Menge einer Lösung von Chromalaun beizumengen. Dann fallen Tonerde und Chromoxyd gleichzeitig aus der Lösung aus und werden gemeinsam geglüht. Das Produkt muß namentlich eisenfrei sein, weil sich sonst eine ins Bräunlichrot spielende Nuance einstellt, wie sie hauptsächlich an Siam-Rubin zu beobachten ist. Zu diesem Zwecke läßt man die Ausgangsprodukte mehrfach umkristallisieren.

Zunächst gelang auf diese Weise die Darstellung des Rubins. Die synthetischen Rubine sind vielfach geprüft worden und haben dabei gewisse Eigentümlichkeiten erkennen lassen, auf die später eingegangen werden soll. Es hat sich zumeist bei diesen Prüfungen darum gehandelt, ob der Tropfen ein einheitliches Individuum sei, und ob er kristallographische Merkmale besitze. A. v. Loehr, A. Himmelbauer (Tschermaks Min. petr. Mitteil. 1906, 47) und R. Brauns (l. c.) machten darüber Angaben dahingehend, daß bisweilen auch äußerlich Merkmale dafür vorhanden sind, daß ein einheitlicher Kristall vorliege.

H. Smith berichtet (Mineralog. Magazin 1908, 15, 153), daß die optische Achse der Längsrichtung der Tropfen parallel gehe.

B. Ježek hat (Příroda, Brünn, 8, 233, 300, 9, 112) an birnförmigen Rubintropfen glatte Kristallflächen von (0001), (1011), (1120) beobachtet, die Basis war parallel zur Längsachse orientiert, das spezifische Gewicht fand er zu s = 3,998.

R. Brauns (Centralbl. f. Mineralogie 1909, 676) hat die Brechungsquotienten des künstlichen Rubins bestimmt und gefunden:

Dunkelroter Kunstrubin
$$\omega=1,7680$$
 $\varepsilon=1,7598$ für Lithiumlicht $\omega=1,7709$ $\varepsilon=1,7629$ für Natriumlicht $\varepsilon=1,7629$

II. Die künstliche Darstellung der einzelnen Edelsteine und Schmucksteine.

Für dunkelroten Birmarubin hatte G. Melczer (Zeitschr. f. Kristall. 1902, 35, 579) gefunden: für die Linie C)

 $\omega = 1,7685$ $\varepsilon = 1,7594$

Wie bei natürlichen Steinen steigt auch bei den Kunststeinen die Lichtbrechung mit der Intensität der Färbung an. So fand R. Brauns für farblosen Kunstsaphir:

 $\omega = 1,7643$ $\varepsilon = 1,7563$ für Lithiumlicht,

R. Brauns (Aus der Natur 1908/09, 650) bestimmte auch das spezifische Gewicht von Kunstrubin zu s=3.99, während für den echten Rubin s=4.02 angegeben wird.

Als färbender Zusatz wird zur Erzielung der Rubinfarbe ein Zusatz von Chromoxyd in der Menge von 2,5 % maximal verwendet. Je nach der Menge lassen sich verschiedene Abstufungen erzielen von einem zarten Blaßrosa bis zu tiefem Dunkelrot, entsprechend der Färbung dunkler Birmarubine. Die lichten Varietäten, die Rosa-Rubine, werden manchmal für Rosatopase oder auch für Rosaberylle gehalten, wenngleich ihr hoher Glanz und ihre sonstigen Eigenschaften leicht eine Unterscheidung zulassen.

Saphir (blauer Saphir).

Die Synthese des Saphirs, bei der völlig nach der gleichen Methode gearbeitet wird, wie beim Rubin, ist erst ganz jungen Datums und bereitete, selbst als es gelungen war, Rubine leicht herzustellen, noch ganz erhebliche Schwierigkeiten. Zwar war es schon früheren Forschern, Deville und Caron, Frémy und Verneuil gelungen, bei ihren Versuchen zur Darstellung des Rubins ab und zu auch blau gefärbte Kriställehen zu erhalten, ja bisweilen war das eine Ende rot, das andere blau gefärbt. Aber es war immer nur Zufall und man war nicht imstande, willkürlich die Färbung hervorzubringen. In diesen Fällen wurde angenommen, daß wie beim Rubin das Chrom, aber in einer niederen Oxydationsstufe die Färbung hervorgebracht habe.

Sodann versuchte man es, die blaue Farbe durch Zusatz von Kobaltsalzen zu erzielen, da ja Glasflüsse z.B. sich leicht und sicher durch Kobalt blau färben lassen. Auch Frémy und Feil hatten bei ihren ersten
Versuchen die blaue Farbe durch Zusatz von Kobaltoxyd mit einer Spur
Kaliumdichromat erzeugt. Aber bei diesem Verfahren mißlangen die
Versuche, es gelang nicht, die Tonerde mit diesen Salzen zu mischen.

Erst als man dem Gemenge noch Magnesiumsulfat zusetzte, glückte es, ein blau gefärbtes Produkt zu erhalten und zwar waren es L. Paris und A. Verneuil, denen die Darstellung dieses Produktes gelang. Allein dieses Produkt war nach seiner chemischen Zusammensetzung und nach seinen physikalischen Eigenschaften kein Saphir, sondern ein Spinell und zwar ein Magnesiaspinell (MgO·Al₂O₃ + färbende Zusätze). Dieses Produkt ist im Handel als Hope Saphir geführt worden. Prof. Verneuil verbesserte dann die Farbe dieses Spinells noch durch Zusatz von wenig Titansäure; für sich allein vermag die Titansäure nicht die Färbung der reinen Tonerde zu beeinflussen.

Weitere Versuche stellte L. Paris an, der statt Magnesiasalzen Kalksalze verwendete, als Färbemittel Kobalt, daneben wahrscheinlich auch Eisen zusetzte und ein ganz analoges Produkt erhielt, das natürlich gleichfalls ein Spinell war, aber ein Kalkspinell (CaO·Al₂O₃ + färbende Zusätze). R. Brauns hat diese Produkte untersucht; es treten fast an jedem Tropfen Kristallflächen auf, deren Winkel dem des regulären Oktaeders sehr nahe kommt. Der Wert von 70° 31′ 10″, den Brauns fand, weicht nur äußerst wenig von dem berechneten Werte von 70° 31′ 44″ ab. Das spezifische Gewicht beträgt s = 3,60 bis s = 3,62, der Brechungsquotient n = 1,73. Alle diese Merkmale verweisen auf Spinell. (Aus der Natur, 1910, 537.) Diese künstlichen Spinelle mit blauer Farbe zeigten bei Lampenlicht einen violetten Stich, der durch Zusatz von Eisen sich vermeiden ließ.

Auch Chrom soll unter gewissen Bedingungen der mit Kalk versetzten Tonerde blaue Farbe verleihen. Die endgültige Lösung fand das Problem erst, als Prof. Verneuil wiederum Versuche mit Eisenoxyd als Färbemittel anstellte und demselben noch Titansäure zusetzte; bei diesen Versuchen erzielte er tatsächlich blaue Saphire.

Bereits Gintl hatte (Zeitschr. f. angewandte Chemie 1901, 1173) bei der technischen Verarbeitung von Bauxit im elektrischen Ofen Blaufärbung des Korund durch Titandioxyd beobachtet.

Nach einer Mitteilung von A. Verneuil wird den künstlichen Korunden die blaue Farbe des Saphirs erteilt, wenn der Tonerde 1,5% Magnetit (Fe₃O₄, Eisenoxyduloxyd) und 0,5% Titansäure zugesetzt werden (Compt. rend. 1910, 150, 185). Nach einer von Wyrouboff vorgenommenen Prüfung sind diese Produkte optisch mit den natürlichen Saphiren ident.

Im Jahre 1911 gab Verneuil weitere chemische Daten (Compt. rend. 1911, 151, 1063). Er analysierte natürliche Saphire und wies in ihnen Titansäure nach; er untersuchte drei Vorkommen und fand für Saphire von Australien¹): Fe₂O₃ 0,92%, TiO₂ 0,031%, Cr₂O₃ fehlt, SiO₂ Spur, P₂O₅ fehlt, CaO+MgO fehlt; für Saphir von Birma: Fe₂O₃ 0,72%, TiO₂ 0,04%, alles andere fehlt; für Saphir von Montana: Fe₂O₃ 0,56%, TiO₂ 0,058%, SiO₂ 0,10%, alles andere fehlt. Titansäure war noch nie als Bestandteil natürlicher Saphire nachgewiesen worden, Verneuil hat durch diese Analysen gezeigt, daß das Färbemittel der natürlichen Saphire und der künstlichen ident sein kann.

Aus einer Reihe von Beobachtungen anderer Autoren ergibt sich jedoch, daß gewisse Verschiedenheiten im Färbemittel des künstlichen und mancher natürlicher Saphire vorhanden sein dürften. So hat Prof. C. Doelter bei künstlichen und natürlichen Saphiren Verschiedenheiten in dem Verhalten gegen Radiumstrahlen usw. gefunden, worauf noch später eingegangen wird. Doch ist es möglich, daß solche Unterschiede auch in der Art der Verteilung, sowie in einem möglicherweise verschiedenen Zustand des gleichen Färbemittels gelegen sein können.

Sehr bemerkenswert ist, daß bei einem europäischen Saphirvorkommen Verhältnisse anzutreffen sind, welche die Ansicht Vern eu ils unterstützen.

 $^{^1\!\!}$) Fe $_2\!\!$ O $_3$ = Eisenoxyd, TiO $_2$ = Titansäure, Cr $_2\!\!$ O $_3$ = Chromoxyd, SiO $_2$ = Kieselsäure, P $_2\!\!$ O $_5$ = Phosphorpentoxyd, CaO = Calciumoxyd, MgO = Magnesiumoxyd.

Auf der Iserwiese in Nordböhmen werden Korunde gefunden, die fast ausnahmslos blau gefärbt sind. Bekannt sind vom gleichen Fundort abgerollte Titaneisenkörner, die in größeren Mengen in den Bachabsätzen neben den Saphirkörnern gefunden werden. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß die reichliche Gegenwart von Titaneisen die Rotfärbung verhindert.

Der gleiche Zusammenhang scheint bei dem Vorkommen vom Velay und der Basse-Auvergne zu bestehen. Von diesen Fundorten beschreibt F. Gonnard (Bull. soc. franç. min. 1910, 33, 97 und 250) als Begleitmineral des Saphirs den Ilmenit, Pleonast, Zirkon usw.; hier tritt nur blauer Saphir auf.

Weiter sind die Birmarubine wohl reich an Titandioxyd, an Rutileinschlüssen, doch dürften sie wegen ihrer reinroten Farbe nur sehr wenig Eisen enthalten, wenn nicht ganz eisenfrei sein. Auf der andern Seite scheinen die Siamrubine wohl Eisen zu enthalten (wegen ihrer unreinen Farbe), sind dagegen frei von Rutileinschlüssen.

Auch bei künstlichen Mineralien hat S. Smolensky die Beobachtung gemacht, daß alle Titanminerale, die er darstellte und zwar Perowskit, Titanit und Baryumtitanat dunkelblau gefärbt waren.

R. Brauns hat auch diese Produkte, die als synthetische Saphire bezeichnet werden dürfen, untersucht (Aus der Natur, Jahrg. 1910, 538), und sie als übereinstimmend mit Saphir gefunden. Nach demselben Autor stieß aber die Darstellung von schön blauem Saphir auf einige Schwierigkeiten, indem nämlich die Flamme so zu lenken ist, daß sie auf die Zusätze reduzierend wirkt und heiß genug ist, um eine völlige und gleichmäßige Auflösung der Zusätze in der geschmolzenen Tonerde herbeizuführen. Es sind deshalb nur wenige Schmelztropfen rein blau, viele haben einen blauvioletten oder rötlichvioletten Stich. R. Brauns bestimmte das spezifische Gewicht an einem blauen Tropfen mit s = 3,96 (gegen s = 4,0 bei reinem Korund), an einem blauvioletten Tropfen fand er s = 3,94.

A. J. Moses prüfte die künstlichen Saphire (Americ. Journ. of. sc. 1910, 30, 393) und zwar sowohl geschliffene Steine als auch ungeschliffene

Kegel. Die Härte war dieselbe wie bei natürlichem Saphir, das spezifische Gewicht ergab sich mit s=3.988, s=3.977 und s=4.01. Fein gepulverte Fragmente zeigten unter dem Mikroskop nahezu kubische Form.

Die chemische Analyse ergab

	I	II	III	
Al ₂ O ₃ (Tonerde)	99,84	99,85	99,83	
Fe ₂ O ₃ (Eisenoxyd)	Spur	Spur	Spur	
TiO ₂ (Titansäure)	0,11	0,12	0,13	
	99,95	99,97	99,96	

Die Brechungsquotienten wurden mit $\omega=1,7680$, $\varepsilon=1,7594$ und $\omega-\varepsilon=0,0086$ gefunden. Pleochroismus, (vgl. die Erklärung auf pag. 69), war bei dunkleren Steinen deutlich zu beobachten: indigoblau, blaßblau. Ein Dünnschliff, der aus einem ungeschliffenen Kegel geschnitten war, ergab in einem Teile ein einachsiges Interferenzbild, in einem anderen Teile wurde dagegen eine zweiachsige Interferenzfigur beobachtet. Die optische Achse war um 40° gegen die Achse des Schmelzkegels geneigt.

B. Ježek hat (Přiroda, Brünn 8, 233) ein im Jahre 1909 aufgetauchtes Produkt, sogenannte "saphirs scientifiques" untersucht, fand ihr spezifisches Gewicht zu s = 2,38, den Brechungsquotienten zu $n_{Na} = 1,502$, offenbar liegt ein Glas vor. Ein Produkt "saphirs reconstitués, (durs)" hat ein spezifisches Gewicht von s = 3,66, einen Brechungsquotient $n_{Na} = 1,729$, einfachbrechend; es liegt wohl Spinell vor.

Diesesynthetischen Saphire werden neuerdings in betrügerischer Weise verfälscht, indem unter dem Namen "Saphir scientifique" ein blaues Glas verkauft wird, das mit Saphir nicht das geringste zu tun hat und sich leicht als Glas erkennen läßt.

In der letzten Zeit werden ganz blaß gefärbte Varietäten erzeugt, welche aber häufig keine reine blaue Farbe zeigen, sondern zumeist einen grauen oder rötlichen Stich besitzen.

Weißer, gelber, violetter Saphir.

Die Darstellung dieser Varietäten gelingt in derselben Vollkommenheit wie die der roten und blauen Korunde; das farblose Produkt wird aus der reinen Tonerde erhalten, ohne färbende Zusätze, aber auch ohne die gewissen geringfügigen Verunreinigungen, die die Natursteine besitzen. Diese weißen Saphire haben ein vielfach viel lebhafteres Feuer als die natürlichen Steine, eben infolge ihrer Reinheit; die in ihnen in sehr geringer Menge auftretenden Verunreinigungen bewirken jedoch Lumineszenzerscheinungen, an denen sie erkannt werden können.

Die gelbe Varietät wird in verschiedenen Nuancen erzeugt, die Reinheit der Produkte ist ebenfalls sehr groß, doch läßt sich auch oft ein Unterschied gegenüber der Farbe der natürlichen Varietäten erkennen; die färbenden Zusätze sind Eisen, Nickel, Uran, Titan, Thallium, sowie wohl noch andere Stoffe (siehe R. Brauns Handwörterbuch d. Naturw., 8. Bd. 968).

Nach einer Beobachtung von B. Ježek verlor ein ziemlich tiefgelber Korund in 8 Monaten seine Farbe fast gänzlich (Přiroda, Brünn 8, 233).

Der violette Kunstsaphir wird wohl mit Mangan oder Vanadin gefärbt, Sicheres ist über das Färbemittel nichts bekannt.

Alexandritartiger Kunstsaphir.

Es haben vor einigen Jahren die Deutsche Edelsteingesellschaft und die damit in Verbindung stehenden elektrochemischen Werke in Bitterfeld ein synthetisches Produkt in den Handel gebracht, das sie als "synthetischen Alexandrit" bezeichneten, das aber nach den Untersuchungen von R. Brauns, C. Hlawatsch, A. v. Loehr ein synthetischer Korund ist und mit Alexandrit nichts anderes gemein hat, als eine gewisse Ähnlichkeit in der Färbung; es hat nämlich dieses Produkt bei Tageslicht eine gräulichgrüne bis rötlich-violette Farbe, bei künstlichem Licht dagegen eine rosa Farbe.

A. v. Loehr (Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1909, 28, 47) bestimmte das spezifische Gewicht des Produktes zu s = 3,98 bis 4,00, die Härte fand er gleich 9. C. Hlawatsch erkannte optisch das Produkt als Korund, R. Brauns fand das spezifische Gewicht mit s = 3.98. (Aus der Natur 1909, 53.)

II. Die künstliche Darstellung der einzelnen Edelsteine und Schmucksteine.

R. Brauns (Centralblatt f. Mineralogie 1909, 674) hat die Brechungsquotienten dieses Produktes gemessen und gefunden

$$\omega = 1.7652$$
 $\varepsilon = 1.7569$ für Lithiumlicht.

Das sind die Brechungsquotienten eines Korundes.

Als diese Übereinstimmung mit Korund gefunden worden war, nannte die Deutsche Edelsteingesellschaft das Produkt "synthetischen, orientalischen Alexandrit" und glaubte dadurch einen weniger irreführenden Namen gegeben zu haben. Es ist mit Recht von vielen Seiten (Hofrat Doelter, Geheimrat Brauns u.v. a.) gegen diese Bezeichnung eingewendet worden, daß sie noch mehr geeignet sei, Irrtümer hervorzurufen, denn die Argumentation Dr. F. Rothe's, des Direktors der Bitterfelder Werke (Goldschmiedekunst 1913, 26. Heft), beruht auf einer falschen Basis. Dr. F. Rothe behauptete, die Bezeichnung "orientalisch" sei ein mineralogischer Klassenname und es sei mineralogischer Brauch, diese Namen zu verwenden. Das ist aber nicht richtig. Die Bezeichnung "orientalischer Topas, orientalischer Smaragd" usw. wurden zu einer Zeit eingeführt, zu der man noch der Ansicht war, daß jedem Edelstein eine ganz bestimmte Farbe zukomme. Die gelben Steine waren alle Topase, alle grünen Steine wurden Smaragd benannt. Nur erkannte man, daß der aus dem Orient in den Handel gelangende vermeintliche "Topas" härter sei und einen schöneren Glanz besitze als die anderen Topase und gab ihm daher den Zusatznamen "orientalisch". Anfangs war dieser Zusatzname nicht willkürlich gewählt, später aber änderte er seine Bedeutung dahin, daß ohne Rücksicht auf die Herkunft ein Stein zu dem auf Grund seiner Farbe erhaltenen Namen dann den Zusatz "orientalisch" erhielt, wenn er eine edlere Beschaffenheit zeigte; man wollte aber durch das Prädikat "orientalisch" nicht die Zugehörigkeit zu einer mineralogischen Klasse bezeichnen. Man erkannte damals nicht, daß der "orientalische Topas" und der "orientalische Amethyst" Angehörige derselben Mineralart seien, man hielt sie für ganz verschiedene Minerale, nämlich für Topas und für Amethyst. Trotzdem gab man beiden die Bezeichnung "orientalisch". Es ist im Edelsteinhandel auch violetter Spinell unter dem Namen "orientalischer Amethyst"anzutreffen. Nun muß man von einem "mineralogischen Klassennamen" doch verlangen, daß mit demselben nur Zugehörige einer Klasse bezeichnet werden. Wenn später erkannt wurde, daß tatsächlich "orientalischer Topas" und "orientalischer Amethyst" einer Klasse angehören, daß beide Korunde sind, so ist hervorzuheben, daß zu der Zeit, als diese Namen gegeben wurden, diese Zusammengehörigkeit nicht bekannt war und daß daher auch der Zusatz "orientalisch" diese Zusammengehörigkeit nicht ausdrücken wollte. Nun haben aber weiter auch noch eine ganze Reihe anderer Minerale, die zu ganz verschiedenen Klassen des Mineralreiches gehören, das Zusatzprädikat "orientalisch" im Edelsteinhandel erhalten. So kennt man im Edelsteinhandel einen "orientalischen Granat", "orientalischen Opal", "orientalischen Onyx", "orientalisches Katzenauge", "orientalischen Türkis", "orientalischen Achat", "orientalischen Chalcedon" usw. (Vgl. die Edelsteinkunde von M. Bauer, P. Groth, C. Doelter, A. Schrauf, A. Eppler, sowie viele andere Literaturbehelfe.) Man ersieht daraus, daß der Zusatz orientalisch nur das eine besagen sollte, daß die mit diesem ehrenden Prädikat ausgezeichneten Steine eine edlere Beschaffenheit zeigten, als jene Steine, mit welchen eben diese Steine wegen ihrer Farbe identifiziert wurden. Keinesfalls sollte durch den Zusatz "orientalisch" die Zugehörigkeit zu einer mineralogischen Klasse, etwa zu dem Mineral Korund, bezeichnet werden. Es ist also das Prädikat "orientalisch" kein mineralogischer Klassenname, und deshalb kommt in der Bezeichnung "synthetischer, orientalischer Alexandrit" nicht zum Ausdruck, daß ein Korund vorliegt. Aus diesem Grunde verbietet sich die Bezeichnung. Die richtige Bezeichnung ist "alexandritartiger Kunstsaphir". Die Färbung wird wohl durch einen Zusatz von Vanadinsalzen erzeugt, wie R. Brauns auf Grund einer Mitteilung von G. Seligmann angibt. (Centralblatt f. Mineralogie 1909, 675.)

Unter den natürlichen Saphiren gibt es, jedoch nur äußerst selten, Steine, welche einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen, wie der Alexandrit, es hat jedoch niemand diese Varietät als "orientalischen Alexandrit" bezeichnet. So hat A. v. Loehr in seiner Edelsteinsammlung einen geschliffenen Korund, der bei Tageslicht lichtgrün und blau, bei gelbem Licht aber rotviolett ist; das spezifische Gewicht dieses Steines beträgt s=3.98.

2. Spinell.

Spinell ist außer den Korunden der einzige Edelstein, dessen Darstellung in größeren Exemplaren gelingt. Es ist bereits bei dem Kapitel blauer Saphir erwähnt worden, daß Verneuil und L. Paris bei ihren Versuchen zur Darstellung des blauen Saphirs dann ein blau gefärbtes Produkt erhielten, wenn sie der Tonerde Calcium oder Magnesium und dann eine Spur von Kobaltoxyd zusetzten. Dieses Produkt war Spinell. Es gelingt auch die Synthese des roten Spinells; beide haben aber keine große praktische Bedeutung.

Mit den Korundvarietäten und dem Spinell ist die Reihe der künstlich darstellbaren Edelsteine erschöpft. Die jetzt folgenden hier besprochenen Edelsteine sind praktisch nicht künstlich herstellbar, wohl aber gelingt die Darstellung von mikroskopisch kleinen Kriställchen. Wir wollen sie als

b) wissenschaftlich, jedoch nicht praktisch darstellbare Steine

bezeichnen und wollen zunächst den Diamanten behandeln.

1. Diamant.

Der Diamant gehört unter jene Edelsteine, die wohl wissenschaftlich sich künstlich darstellen lassen, deren Darstellung zu praktischen Zwecken jedoch vorläufig noch in weiter Ferne liegt. Es ist das durch die noch sehr mangelhaften Kenntnisse über die Bildungsbedingungen des Diamanten in der Natur bedingt. Seit uns Lavoisier, der Begründer der modernen Chemie, die Erkenntnis vermittelt hat, daß der Diamant reiner Kohlenstoff ist, sind eine sehr große Anzahl von Versuchen ausgeführt worden, um Diamanten künstlich zu erhalten. Es handelte sich bei diesen Versuchen

darum, den Kohlenstoff, der uns in Form von amorphem Kohlenstoff, annähernd rein im Anthracit, oder in Form von kristallisiertem Kohlenstoff im Graphit in genügender Menge zur Verfügung steht, in seine zweite kristallisierte Modifikation, den Diamanten zu überführen. Die Eigenschaft eines Körpers in mehreren Formen (Modifikationen) aufzutreten, nennt man Polymorphie, der Kohlenstoff ist also ein polymorpher Körper; bei anderen polymorphen Körpern gelingt uns die Umwandlung einer Modifikation in die andere leicht, weil wir über die Bedingungen orientiert sind, unter denen sich die eine oder andere Modifikation bildet. Beim Diamanten wissen wir aber über die Bildungsbedingungen, sowie über die Existenzgebiete der einzelnen Modifikationen zu wenig, als daß uns diese Umwandlung so leicht gelingen würde. Es hat jede Modifikation eines polymorphen Stoffes ihr begrenztes Existenzgebiet, welches wir experimentell festlegen können; beim Diamanten fehlen uns derartige sichere Grundlagen, wir sind mehr oder minder nur auf Vermutungen angewiesen.

So zahlreich auch die Versuche zur Darstellung des Diamanten sind, so selten sind exaktere Merkmale der angeblich erhaltenen Diamant-kriställchen angegeben worden. Die ältesten Versuche¹) wurden von Silliman (Schweigg. Journ. 1823, 39,87), Cagniard de Latour (Poggend. Annal. 1828, 14,535) unternommen, doch wurden nach Michel-Lévy und Fouquet (Synthèse de mineraux 1882, 197) nur Silicatkriställchen erhalten. J. B. Gannal wollte (Schweigg. Journ. 1828, 53, 468) durch Auflösen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Diamantkriställchen erhalten haben, doch hat H. Moissan durch Nachversuche gezeigt, daß dies nicht der Fall ist (Der elektrische Ofen. — Deutsche Übersetzung 1894, 107), ebenso wie dies von ähnlichen Versuchen von F. E. Lionn et gilt. H. Despretz (Compt. rend. 1849, 28, 755, 29, 48, 545, 709) wollte durch den elektrischen Lichtbogen Kohle zum Schmelzen bringen und Diamanten erhalten, doch bildeten sich nach einer Nachprüfung von M. Berthelot Carbide.

¹⁾ In der folgenden Zusammenstellung der Literatur halte ich mich hauptsächlich an die Handbücher von C. Doelter und C. Hintze.

- J. B. Hannay (Proc. Roy. Soc. London 1880, 30, 188, 450) machte auf Grund der Feststellung, daß Natrium- oder Lithiummetall bei hoher Temperatur aus einem Kohlenwasserstoff Kohlenstoff zur Ausscheidung zu bringen vermag, Versuche mit Lithium und Paraffin in einer zugeschmolzenen Eisenröhre bei hoher Temperatur und hohem Druck.
- J. A. Marsden (Proc. Roy. Soc. Edinburg 1880, 11, 20) hat Silber, sowie auch eine Legierung von Silber mit Platin in einer Hülle von Zuckerkohle bis zur Schmelztemperatur des Stahles erhitzt, und fand, daß Silber Kohlenstoff löst. Dieser scheidet sich angeblich als Diamant aus.
- J. Morris hatte im Jahre 1892 (Chem. News 1892, 66, 71, 308) mit in Salzsäure gelöster Tonerde, die er mit Lampenschwarz und Holzkohle gemischt in einem eisernen Rohr bei sehr hoher Temperatur der Einwirkung von Kohlensäure aussetzte, Erfolge erzielt.

H. Moissan unternahm (loc. cit.) seine Versuche auf folgender Basis; er verwendete Eisen und Silber als Lösungsmittel für Kohlenstoff, kühlte die Schmelzen sehr rasch ab und erhielt infolge der raschen Abkühlung und vielleicht auch wegen des größeren Druckes, unter dem der innere Teil erstarrt, da sich ja zunächst außen eine harte Kruste bildet, Diamantkriställchen, die er durch Verbrennungsversuche identifizierte. Er erzielte später (Compt. rend. 1894, 118, 320, 1897, 123, 206) vollkommen durchsichtige, gut ausgebildete Kriställchen. Analog den von Moissan in der Eisenschmelze erhaltenen Diamanten findet sich Diamant in kleinen Kriställchen in manchen Eisenmeteoriten und scheint auch hier seine Entstehung der raschen Abkühlung zu verdanken.

C. Friedel (Compt. rend. 1893, 116, 224) erhielt durch Einwirkung von siedendem Schwefel auf eine kohlenstoffreiche Eisenschmelze sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Eisen unter Druck bei der Temperatur der Kirschrotglut Diamantkriställchen. G. Rousseau (Compt. rend. 1893, 117, 164) zersetzte Acetylen im Lichtbogen und wollte Diamant erhalten haben. E. J. Maumené soll in einem bei der Acetylendarstellung zurückbleibenden Brei Diamanten gefunden haben

(nach A. König, Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, 12, 443). C. Doelter (Edelsteinkunde 1893, 79) leitete über geschmolzenes Aluminium Chlorkohlenstoff und erhielt carbonadähnliche Kristalle, die aber möglicherweise nach eigener Angabe auch nur Carbide waren. J. Friedländer erhielt beim Schmelzen von Olivin unter Umrühren mit einem Kohlestäbchen nach dem Erkalten außer Silicaten und Magnetit auch kleine Oktaederchen und Tetraeder, die die Eigenschaften von Diamanten hatten. (Verhandl. zur Beförd. d. Gewerbefleißes, Berlin 1898.) Qu. Majorana (R. Acc. d. Lincei 1897, 6, 191) hat Kohle durch den elektrischen Strom erhitzt und gleichzeitig in einem Apparat durch explodierendes Schießpulver einem hohen Drucke ausgesetzt. Er will Diamant erhalten haben. Moyat machte ähnliche Versuche, indem er mit Eisenspänen gemengte Kohle unter dem Druck von flüssiger Kohlensäure durch den elektrischen Lichtbogen schmolz (nach E. Donath u. K. Pollak, Sammlung chem. techn. Vorträge Stuttgart III, 151).

R. v. Haßlingen hat zuerst allein und später mit J. Wolf die Versuche von Friedländer erfolgreich wieder aufgenommen (Sitzber. d. Wiener Akad. 1902, 111, 622, 1903, 112, 509). Sie benützten als Lösungsmittel für Kohlenstoff die Gemengteile des Kimberlites, des Muttergesteins des südafrikanischen Diamanten; sie wendeten das Thermitverfahren an und setzten Graphit und zwar 1 bis 2% zu. Zusätze von Titandioxyd begünstigen die Diamantbildung. C. Doelter (Handb. d. Mineralchemie I, 46) erhielt bei ähnlichen Versuchen mit Magnesiummetasilicat, Calciummetasilicat und Kaliumtitanfluorid diamantähnliche Körper.

H. Fisher hat (Pittsburg Acad. of Science and Art) die Versuche H. Moissans mit Erfolg wiederholt. A. Ludwig machte Versuche, indem er Eisen auf Kohle bei Rotglut und hohem Drucke einwirken ließ (Chem. Zeitung 1901, 25, II, 979); A. Hoyermann (Chem. Zeitung 1902, 26, I, 481) brannte Thermitmischungen mit Graphit ab und erzielte gleichfalls Diamantkriställchen. Nach ihm sind es die Metalle Silber, Lithium, Eisen, sowie Titan, welche Kohlenstoff zu lösen und als Diamant abzuscheiden vermögen. Nach Burton ist besonders Blei, dem 1% Calcium

zugesetzt wird, zu diesem Zwecke geeignet. Wenn die Legierung durch Wasserdampf zersetzt wird, kristallisiert bei Dunkel-Rotglut Diamant, bei höherer Temperatur Graphit (Nature 1905, 72, 397). W. Crookes erhielt durch Explosion von Cordit, dem Kohlenstoff zugesetzt war, kleine Diamantkriställchen; nach W. Crookes ist die kritische Temperatur des Kohlenstoffs mit 5800° absoluter Zählung, der kritische Druck mit 2320 Atmosphären anzunehmen (Proc. Roy. soc. 1905, 7, 6. A., 458).

A. Noble hat einen Druck von 8000 Atmosphären und eine Temperatur von 5400° erreicht; nach W. Crookes wären in den Rückständen der A. Nobleschen Versuchsresultate wirklich Diamanten enthalten gewesen.

In Hochofenschlacken sind des öfteren Produkte gefunden worden, welche als Diamanten gedeutet wurden, ebenso ist in Stahl Diamant gefunden worden. Rossel (Compt. rend. 1896, 123, 113), Weeren (Stahl und Eisen 1888, 8, 12), Leon Frank (Stahl und Eisen 1896, 16, 585) und zuletzt H. Fleißner (Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1910, 540) haben diese Frage behandelt. Die Diamantkriställchen waren aber immer sehr klein und praktisch unbrauchbar, auch ist der Isolierungsprozeß umständlich und teuer.

M. 1a Rosa (Annal. d. Physik 1909, 30, 369, 1911, 34, 95) schmolz Zuckerkohle im tönenden Lichtbogen und erhielt durchsichtige, stark lichtbrechende Kristalle, mit einer Dichte d = 3,2 und härter als Rubin. Bolton ließ Leuchtgas über 14% Natriumamalgam in einer Röhre bei hoher Temperatur streichen und beobachtete, daß kleine Diamantpartikelchen, welche auf das Amalgam aufgekittet waren, in einem Monat sich vergrößert haben sollen.

Vor längerer Zeit gab F. Boismenu eine Methode an, nach der er Diamantkriställchen in beträchtlicherer Größe erhalten haben will. Er ließ Karbide zwischen den Kohlen eines elektrischen Lichtbogens schmelzen und will dann durch Elektrolyse der geschmolzenen Karbide Diamanten erzeugt haben. Dadurch, daß sich die Karbide immer nachfüllen lassen, sollen größere Kriställchen erzielt werden können. Es sollen sogar ver-

schleifbare Stücke erhalten worden sein, die dann nicht von natürlichen Diamanten unterscheidbar gewesen sein sollen ("Umschau" vom 9. Aug. 1913 Nr. 33). So sicher nach den Angaben Boismenus Diamanten erhalten wurden, so wenig ist von objektiven Merkmalen dieser Kriställchen mitgeteilt worden. Es ist nur angegeben, sie hätten das Aussehen von Diamanten gehabt und hätten Glas und Stahl geritzt. Das ist aber nichts besonderes und durchaus kein Kennzeichen für Diamant. Möglicherweise wurden bei diesen Versuchen gewisse Karbide erhalten, welche in Härte und Form dem Diamanten nahe kommen können. Eine zur Untersuchung und Prüfung der Methode und der Resultate eingesetzte Kommission hat die Prüfung abgelehnt, weil sich Boismenu seine Methode hatte schützen lassen.

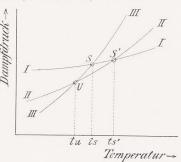
In der allerletzten Zeit hat nach Zeitungsnachrichten Prof. Lummer in Breslau den Kohlenstoff der Kohleelektroden eines Lichtbogens verflüssigt, bei einem Druck von ½ Atmosphäre. Es ist vielfach an diese Meldung eine Erörterung geknüpft worden, inwieweit die Möglichkeit der Verflüssigung des Kohlenstoffes die künstliche Darstellung des Diamanten ermöglichen würde und meist ist behauptet worden, daß es nunmehr ein leichtes sein würde, Diamanten künstlich herzustellen. Nach Prof. Lummer (Die Woche, 1914, Heft 2, 46) schwimmen bei seinen Versuchen auf dem Krater der Bogenlampenkohle in der leichtflüssigen Flüssigkeitsschicht feste Körperchen von kubischer Gestalt; das Erstarrungsprodukt ist reiner Graphit, also kein Diamant. Es ist also mit Verflüssigung des Kohlenstoffes noch keineswegs auch das Problem der Diamantbildung gelöst. Wovon hängt nun nach unseren jetzigen Vorstellungen dieses Problem ab?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir etwas weiter ausgreifen. Der Kohlenstoff ist ein Element, welches in verschiedener Form auftritt, einmal als amorpher Kohlenstoff, im Schungit oder annähernd rein im Anthracit, dann als kristallisierter Kohlenstoff im Graphit und im Diamant. Der Chemiker nennt die Eigenschaft eines Elementes, in verschiedener Form aufzutreten Allotropie, der Mineraloge bezeichnet die

Eigenschaft von Stoffen, in mehreren Kristallformen aufzutreten als Polymorphie. Graphit und Diamant wären also polymorph; nun hat jede polymorphe Form (Modifikation) eines Minerals ein bestimmtes Existenzgebiet, es ist nur bei bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen beständig (stabil); werden diese Verhältnisse geändert, so wird die Modifikation unbeständig (instabil) und eine andere Modifikation wird stabil. Es lassen sich diese Verhältnisse leichter durch graphische Darstellungen überblicken, wobei wir für jede Temperatur den entsprechenden Dampfdruck des Stoffes in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem eintragen, auf dessen horizontaler Achse die Temperaturverzeichnet ist. Es sendet nämlich jeder Stoff, gleichgültig ob im kristallisierten, flüssigen oder gasförmigen Zustand von seiner Oberfläche Moleküle aus, welche in dem über dem Stoff befindlichen Raume einen gewissen Druck erzeugen und die Aussendung geschieht so lange, bis ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist, derart, daß infolge dieses Druckes keine Moleküle mehr abgeschleudert werden. Dieser Druck läßt sich messen und heißt der "Dampfdruck"; für jede Temperatur ist der Dampfdruck einer Form (Modifikation) eine bestimmte Größe, und wenn wir alle diese Punkte verbinden, erhalten wir die Dampfdruckkurve dieser Modifikation. Die Dampfdruckkurven der verschiedenen polymorphen Modifikationen fallen nicht übereinander und schneiden sich in einem Punkte, dem "Umwandlungspunkte", bei welchem eben beide Modifikationen den gleichen Dampfdruck besitzen, somit nebeneinander bestehen können. Ist der Dampfdruck nicht gleich, so erfolgt eine fortwährende Umwandlung der einen Form in die andere und zwar wandelt sich die Form mit dem höheren Dampfdruck (labile Form) in die mit dem niederen Dampfdruck (stabile Form) um. Es ist immer die Form mit dem höheren Dampfdruck die labile Form und hat die Tendenz, sich in die mit niederem Dampfdruck umzuwandeln. Natürlich hat auch die flüssige Form, die Schmelze des betreffenden Stoffes ihre eigene Dampfdruckkurve, die die Dampfdruckkurven der polymorphen kristallinen Modifikationen schneidet und zwar sind die Schnittpunkte, das sind jene Punkte, bei denen flüssige und kristalline Phase gleichen Dampfdruck haben, die Schmelzpunkte; bei dieser Temperatur können flüssige und kristallisierte Phase nebeneinander bestehen. Das Diagramm (Fig. 10) zeigt uns diese Verhältnisse anschaulich.

Auf der horizontalen Achse ist die Temperatur aufgetragen, auf der senkrechten der Dampfdruck für die verschiedenen Modifikationen bei den verschiedenen Temperaturen. Es ist I die Dampfdruckkurve der flüssigen Form, II und III sind die Dampfdruckkurven der beiden kristallisierten Formen; tu ist jene Temperatur, bei welcher beide Modifikationen stabil sind; ts und ts sind die Schmelztemperaturen. Bei Temperaturen unter tu ist die Form III stabil, II instabil, über tu ist II

stabil und III instabil. Wenn wir die Form III also erwärmen, so wird sie sich bei der Temperatur tu in die Modifikation II umwandeln und bei ts' schmelzen. Bisweilen gelingt es, durch sehr rasches Erhitzen über die Temperatur tu hinwegzukommen, ohne daß Umwandlung stattfindet, dann sieht man, daß die Modifikation III bei der Temperatur ts schmilzt.



Figur 10.

Beim Abkühlen erhält man aus der Schmelze zunächst die Modifikation II, die sich dann bei der Temperatur tu in die Modifikation III umwandelt; auch hier gelingt es, durch rasches Abkühlen die Temperatur tu nach unten hin zu überschreiten, ohne daß völlige Umwandlung stattfindet. Läßt man aber im ersten Falle die Temperatur zwischen tu und ts stehen, so wandelt sich III in II um, im letzteren Falle wandelt sich dagegen II in III um, wenn man in diesem Falle die Temperatur wenig unter tu stehen läßt, ganz nach dem oben angeführten Gesetz. In diesem Falle, wo also die Schmelzpunkte über dem Umwandlungspunkte gelegen sind, läßt sich jede Modifikation beliebig in die andere verwandeln. Die Umwandlung ist umkehrbar, enantiotrop. Derartige Verhältnisse trifft man beim Schwefel an. Es ist jedoch auch möglich, daß der Umwandlungspunkt über den Schmelzpunkten liegt, das heißt, daß sich die

Dampfdruckkurven der beiden kristallinen Phasen oberhalb der Dampfdruckkurve der flüssigen Phase schneiden. Dann schmilzt natürlich der Körper zuerst, kann sich nicht in eine andere Modifikation umwandeln und aus der Schmelze scheidet sich nur immer die eine Modifikation aus, nämlich die stabile; es ist also nur die Umwandlung in die eine Phase möglich, die Umwandlung verläuft nur nach einer Seite, ist nicht umkehrbar, sie ist "monotrop".

Diese Verhältnisse sind in Figur 11 dargestellt.

I ist die Dampfdruckkurve der flüssigen Phase, II und III die der beiden kristallisierten Phasen, U der Umwandlungspunkt. Es ist nur die Um-

Figur 11.

wandlung von II in III möglich, dagegen nicht die von III in II.

Weil man beim Diamanten und Graphit nur die Umwandlung Diamant in Graphit kannte, hat man den Kohlenstoff in diese Kategorie eingereiht, doch ist man jetzt über die Verhältnisse beim Kohlenstoff anderer Ansicht, namentlich auf Grund von Untersuchungen von Berthelot und von Vogel

und Tammann. Und zwar hat Berthelot die Verbrennungswärmen für ein Grammatom der Kohlenstoffmodifikationen zu CO₂ bei 18° bestimmt zu 94310 cal. bei Diamant, 94810 cal. bei Graphit, 97650 cal. bei amorpher Kohle. Es wäre nach diesen Versuchen die energieärmste Form der Diamant, daher auch bei 18° der Diamant die stabilste Form; wir haben ja doch gesehen, daß die labilen, unbeständigen Formen größeren Dampfdruck besitzen, also energiereicher sind. Vogel und Tammann fanden, daß die niederste Temperatur, bei welcher eine Umwandlung von Diamant zu Graphit beobachtet werden kann, bei 1000° liegt, also ist bei 1000° bereits der Graphit die stabile Form, der Diamant die labile. H. Wallasch und W. A. Roth (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1913, 46, 896) fanden die Verbrennungswärme von je einem Gramm zu Kohlendioxyd für Diamant zu 7869 cal., für Graphit zu 7854 cal. Nach Versuchen

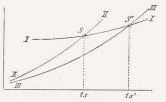
von R. Schenk und W. Heller sind die Konstanten des Gleichgewichts zwischen Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes wegen der verschiedenen freien Energien für gleiche Temperaturen verschieden (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1905, 38, 2132). A. Smits hat aus den von Schenk und Heller gegebenen Daten das Verhältnis der Dampfdrucke der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs wie folgt berechnet:

Temperatur	Verhältnis der Dampfdrucke von		
	amorphem Kohlenstoff	zu Diamant	zu Graphit
500°	3,7	1,8	1
550°	4,1	2,4	1
600°	5,2	4,1	1
641°	5,4	4,2	1

Es wäre also bei diesen Temperaturen der Diamant die energiereichere, daher instabile Form, während Graphit die stabile Form wäre. Wir

könnten uns die Verhältnisse durch die Figur 12 veranschaulichen. Auf der horizontalen Achse ist die Temperatur, auf der Vertikalen der Dampfdruck aufgetragen.

I ist die Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffes, II die Dampfdruckkurve des Diamanten, III die des Graphites; der Schnitt-



Figur 12.

punkt der beiden Kurven II und III liegt sicher unter 1000° (nach Vogel und Tammann), nach H. Wallasch und W. A. Roth sowie Schenk und Heller noch tiefer. Unverkennbar wird aber bei tieferen Temperaturen der Unterschied der Dampfdrucke immer kleiner und damit auch die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Phasen ineinander umwandeln; während bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes, beispielsweise bei 3000° die Geschwindigkeit, mit welcher sich der instabile Diamant in den stabilen Graphit umwandelt, sehr groß ist, daher keine Diamanten erhalten werden, ist bei 1000° die Umwandlungsgeschwindigkeit schon

bedeutend kleiner. O. Lehmann hat gezeigt, daß eine instabile Modifikation unterhalb einer gewissen, von ihm Indifferenztemperatur genannten Grenze sogar in Berührung mit der stabilen Form sich völlig gleichgültig verhalten kann. Erwärmt man dagegen, so findet Umwandlung statt.

Es hat nach diesen Erörterungen den Anschein, als ob es überhaupt nicht möglich wäre, Diamantkriställchen zu erhalten; das ist jedoch nicht richtig. Wir können nämlich eine Schmelze durch rasches Abkühlen unter ihren Erstarrungspunkt abkühlen, ohne daß eine Erstarrung, Kristallisation stattfindet. Gelingt es uns, die Temperatur bis unter die Temperatur te zu bringen, das ist unter den Schmelzpunkt des Diamanten, so haben wir eine Schmelze, die nunmehr labil ist, sowohl gegenüber Diamant wie Graphit. Nun zeigt sich hier ein von Ostwald zuerst ausgesprochenes Naturgesetz, das auch als Ostwald-Frankenheimsche Stufenregel bezeichnet wird, und besagt, daß von einer Reihe möglicher Veränderungen zunächst jene auftritt, bei welcher ein Minimum an Energie frei wird. Es bildet sich zunächst nicht gleich die stabilste Phase, wenn sich eine instabile bilden kann, die energiereicher ist, sondern es entsteht dann zunächst diese instabile Modifikation, die in diesem Falle als metastabile Phase bezeichnet werden kann, da sich aus ihr die stabile Phase bildet und sie also nur einen vorübergehenden Zustand darstellt. Für unseren Fall angewendet heißt das nun soviel: aus der labilen Schmelze könnte sowohl Diamant wie Graphit sich ausscheiden, die energiereichere Modifikation ist der Diamant, es wird sich zuerst diese metastabile Form ausscheiden, aber sie hat die Tendenz, sich in die stabile Form, in den Graphit umzuwandeln. Nun müssen wir das dadurch verhindern, daß wir sehr rasch abkühlen, denn dann wird die Umwandlungsgeschwindigkeit kleiner. Arbeiten wir nun mit reinem Kohlenstoff, so wird es nicht möglich sein, die große Temperaturdifferenz bis herab zu Temperaturen unter 1000°, bei der ungefähr die Indifferenztemperatur gelegen sein dürfte, zu durchmessen, ohne daß sich Graphit bildet und eine Umwandlung eintritt. Nun hat aber Moissan doch Diamantkriställchen erhalten und seine Erfolge wurden großenteils darauf zurückgeführt, daß bei seinen Versuchen durch die Abkühlung des Eisens und die dabei angeblich stattfindende Volumsvergrößerung ein starker Druck ausgeübt wurde. Auch die Rinde konnte durch plötzliches Abkühlen sich rasch kontrahieren und dadurch einen großen Druck auf das Innere erzeugen. Die Sache scheint aber anders zu liegen. Nach H. W. Backhuis Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte I, 180) wird durch Lösung des Kohlenstoffes in Eisen die Temperatur, bei welcher sich Kristalle ausscheiden, sehr stark herabgesetzt, vielleicht bis in die Nähe der Indifferenztemperatur und jetzt war natürlich die Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen in die stabile Form nur mehr sehr gering und auch nur mehr eine kleine Temperaturstrecke zu durcheilen.

Die Lösung des Problems gelingt also dadurch, daß durch Zusatz eines entsprechenden Lösungsmittels die Kristallisationstemperatur sehr stark heruntergedrückt wird. Man hat in neuerer Zeit auch vielfache Erfahrungen darüber gesammelt, in welcher Weise die stoffliche Beschaffenheit und die Konzentration, kurz die Natur des Lösungsmittels oder der Schmelze die Ausscheidung der einzelnen Modifikationen beeinflußt, und hat erkannt, daß derartigen Veränderungen eine viel wichtigere Rolle zukommt als beispielsweise dem Drucke. In der Mineralogie sind zahlreiche Beispiele bekannt, wo durch häufig recht spärliche Zusätze zu einer Schmelze oder Lösung eine sehr beträchtliche Änderung des Ergebnisses erzielt werden kann. Ich verweise hier auf den Einfluß der "Lösungsgenossen" auf die Bildung der beiden Modifikationen der Calciumcarbonaten, den Calcit und Aragonit.

Nach diesen Bemerkungen steht also zu erwarten, daß aus flüssigem, reinem Kohlenstoff zunächst sich wohl Diamant als metastabile Form bildenkönnte, daß aber, wenn es nicht gelingt, die Kristallisationstemperatur durch Zusätze oder Lösungsmittel stark zu erniedrigen, wohl eine Umwandlung zu Graphit eintreten würde. Wohl aber wird es immer sehr schwer sein, die Kriställchen größer zu erhalten, denn die Größe der Kriställchen hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit ab und diese wie-

der von einer ganzen Reihe von Bedingungen. Es müßten also auch noch alle diese Bedingungen möglichst günstig gewählt werden und damit werden die Schwierigkeiten nur noch mehr erhöht.

Die Verflüssigung des Kohlenstoffes kann also wohl einen Fortschritt bedeuten, das Problem der künstlichen Diamanterzeugung ist damit aber noch keineswegs gelöst, sondern es sind noch eine Reihe von Vorarbeiten zu leisten. Namentlich liegt die große Schwierigkeit darin, eine niedere Temperatur zu erreichen, ohne daß Graphitbildung eintritt. In der Natur scheint die Entstehung der Diamanten bei verhältnismäßig niederen Temperaturen zu erfolgen, denn es finden sich Einschlüsse von Granat in Diamant, sowie Umhüllungen von Diamant durch Granat wie auch das umgekehrte. (Vgl. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, I, 50.) Wir können demnach getrost sagen, die Darstellung größerer, praktisch verwertbarer Diamanten begegnet derzeit noch großen Schwierigkeiten und es wird jedenfalls noch sehr viel Zeit vergehen, bevor dieses Problem gelöst sein wird.

2. Quarz.

Quarz, kristallisiertes Kieselsäureanhydrid, ist oft künstlich erhalten worden, und zwar zuerst auf nassem Wege. C. Schafhäutl, der die erste Synthese auf nassem Wege ausführte, erzeugte in einem Papinschen Topf durch achttägiges Erhitzen einer Kieselsäuregallerte Quarz. (Münchner geolog. Anzeiger 1845, 557.) Nach ihm haben Sénarmont, Daubrée, Maschke, Friedel und Sarasin, A. Day, K. v. Chroustschoff Bruhns, und namentlich G. Spezia (Atti reale accad. Torino 44, 1) Quarzkristalle aus wässeriger Lösung gezüchtet. Die von Spezia erhaltenen Kristalle sind 1 cm und darüber lang, mit guten Kristallflächen umgeben. Später stellten E. Baur (Zeitschr. f. anorg. Chem. 72, 120), Koenigsberger und Müller (Centralbl. f. Min. 1906, 370) noch Quarzkriställchen aus wässeriger Lösung dar.

Schwieriger gestaltete sich die Synthese des Quarzes aus Schmelzflut; aus seiner eigenen reinen Schmelze kristallisiert Quarz nicht, er bedarf zur Kristallisation der Einwirkung gewisser Stoffe, welche die Kristallisation ermöglichen und erleichtern. Man nennt diese Stoffe Kristallisatoren; bei der Synthese des Quarzes hat sich ein Zusatz von Wolframsäure gut bewährt, die Menge ist sehr gering, beträgt 1% und etwas mehr; auch Lithiumchlorid tut die gleichen Dienste. Mit Hilfe dieser Zusätze erhielt Hautefeuille im Jahre 1878 zuerst Quarz, nach ihm haben noch viele, darunter J. Morozewicz (Tschermaks Min. Petr. Mitt. 18, 163). Quensel (Centralbl. f. Min. 1906, 658), Doelter, Day (Tschermaks Min. Petr. Mitt. 27, 182) Quarzkriställehen auf diese Weise erhalten. Irgendeinen praktischen Wert haben diese Synthesen nicht, sie sind umständlich, kostspielig und bedürfen, um Erfolg zu haben, einer sorgfältigen Kontrolle.

Die Literatur über die Synthese des Quarzes sowie über die der folgenden Minerale Chalcedon und Opal findet sich in C. Doelters Handbuch der Mineralchemie, II. Bd.; da diese Synthesen zudem nie praktische Bedeutung erlangen werden, kann hier wohl auf weitere Angaben verzichtet werden.

3. Chalcedon.

Der Chalcedon ist eine bald gröber bald feiner faserige Modifikation der kristallisierten Kieselsäure und zu verschiedenen Malen künstlich hergestellt worden. Zuerst erhielt ihn Daubrée (Annal. d. min. 12, 295), später Müller und Koenigsberger (Centralbl. f. Mineralogie 1906, 329 u. 343), sowie H. Leitmeier (Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage — Bd. 27, 244). Die erhaltenen Produkte sind klein und praktisch nicht verwertbar.

4. Opal.

Opal ist des öfteren synthetisch erhalten worden, doch handelte es sich stets nur um die prinzipielle Seite der künstlichen Darstellung des Opals. Opal ist eine amorphe Modifikation der Kieselsäure mit wechselndem Wassergehalt; eine amorphe Modifikation kann man leicht erhalten, wenn man eine Lösung von Natriumsilikat (Natronwasserglas) in Wasser

mit Salzsäure versetzt, die Kieselsäure gelatiniert und kann durch Dialysieren von dem Natriumchlorid befreit werden. Dieses so erhaltene Produkt ist ein Kieselsäuregel, das aber noch die Fähigkeit hat, mit Wasser nach dem Austrocknen zu quellen und wieder eine wässerige Beschaffenheit anzunehmen, also wieder ein Kieselsäuresol zu bilden: dem Opal geht aber die Fähigkeit zu quellen, bereits ab, es ist ein irreversibles Gel, nicht ein reversibles wie die oben erwähnte Kieselgallerte. Es handelt sich also bei den Synthesen darum, der Kieselsäure die Quellungsfähigkeit zu nehmen. Es haben Ebelmen, weiter O. Maschke, Langlois, Becquerel, Frémy, Gergens, E. Monier, St. Meunier, A. Michel-Lévy und Fouquet, G. Césaro, E. Bertrand und in letzter Zeit J. Koenigsberger und W. J. Müller bei ihren Versuchen über die Quarzbildung auch Opal erhalten. (Centralbl. f. Mineralogie 1906, 339, 353.) Praktisch sind alle diese Synthesen bedeutungslos.

5. Alexandrit.

Die künstliche Darstellung des Alexandrites ist noch nicht gelungen; das jetzt im Handel befindliche als "Alexandrit" bezeichnete Produkt ist ein Korund.

Vor ganz kurzer Zeit hat Herr Dr. F. Rothe erwähnt (Pforzheimer Bij. Zeit. 1913, 590), daß nunmehr auch die Darstellung des "eigentlichen Alexandrites" gelungen sei, aber es ist noch kein solcher wirklicher "synthetischer Alexandrit" in den Handel gelangt.

6. Smaragd (Beryll).

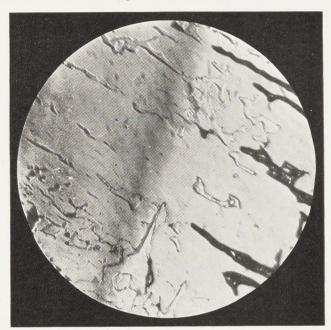
Die Synthese des Smaragdes ist wohl gelungen, doch nur im wissenschaftlichen Sinne, indem nämlich die erhaltenen Produkte zwar alle Eigenschaften des Smaragdes aufzeigten, jedoch so klein waren, daß an eine praktische Verwertung auch nicht im entferntesten zu denken ist.

Bereits im Jahre 1848 erhielt Ebelmen, der Direktor der berühmten Porzellanfabrik Sèvres bei Paris, durch Schmelzen von gepulvertem Smaragd mit Borsäure kleine Kristalle; die Borsäure wirkte dabei als Kristallisator. Dies ist jedoch keine eigentliche Synthese gewesen, sondern dieser Prozeß erinnert an die Herstellung der rekonstruierten Rubine. (Ann. chim. et phys. 1848, 22, 237.)

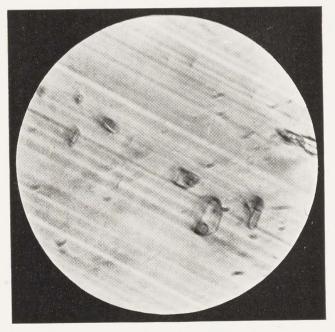
Hautefeuille und Perrey (Comptes rend. 1888, 106, u. 1889, 107, 786) erhielten Smaragde auf folgende Weise: Sie erhitzten ein von saurem, molybdänsaurem Lithium überschichtetes Gemenge von Kieselsäure, Tonerde und Beryllerde, das in der entsprechenden Zusammensetzung hergestellt worden war, in einem Platintiegel auf 800° während 14 Tage. Sie erhielten dadurch zuerst Oktaeder einer lithiumhaltigen Verbindung, dann schöne hexagonale Kristalle, die durch Spuren von Eisenoxyd (Fe₂O₃) grünlichgelb, von Chromoxyd (Cr2O3) tiefgrün gefärbt wurden. Später erhielten dieselben Autoren (Ann. chim. phys. 1890, 20, 447) langsäulige Smaragde durch 80 tägiges Erhitzen der Beryllelemente mit der fünffachen Menge neutralen Lithiumvanadats auch dann, wenn sie die Tonerde (Al₂O₃) durch Chromoxyd (Cr₂O₃) oder Eisenoxyd (Fe₂O₃) die Beryllerde (BeO) durch Magnesiumoxyd (MgO) oder Zinkoxyd (ZnO) ersetzten. Traube (N. Jahrb. 1894, I, 275) erhitzte den durch Zusatz von Na₂SiO₃ (nicht im Überschuß!) zu einer Lösung von $3\,\mathrm{BeSO}_4 + \mathrm{Al}_2\mathrm{S}_3\mathrm{O}_{12}$ entstandenen Niederschlag Be₃Al₂Si₆O₁₈ + xH₂O mit der Hälfte seines Gewichtes wasserfreier Borsäure im Porzellanofen drei Tage lang bis 1700° und erhielt farblose hexagonale Täfelchen und Prismen, optisch einachsig negativ, die auch chemisch mit Beryll übereinstimmten (nach einem Referat in "Naturwiss. Wochenschrift" 1912, 816).

Von allen diesen Versuchen ist nur die Synthese von Hautefeuille von Bedeutung. Die bei dieser Synthese erzeugten Kriställchen sind hauptsächlich von Flächen des aufrechten Prismas und der Basis begrenzt und lassen unter dem Mikroskop reichlich Trübungen erkennen, die in einer unregelmäßigen Verteilung des färbenden Zusatzes und in Einschlüssen begründet sind.

Die Abbildungen 13 und 14 zeigen natürliche Smaragde mit den für sie charakteristischen Flüssigkeitseinschlüssen; da die im Hohlraum vorhandene Flüssigkeit eine sehr starke Dispersion zeigt, erhalten diese Ein-

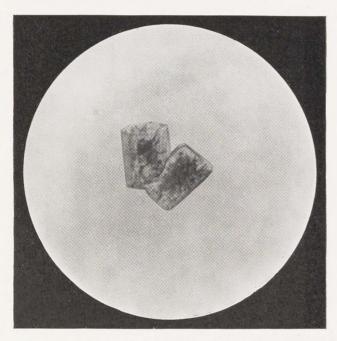


Figur 13. Natürlicher Smaragd (Mikrophotogramm).



Figur 14. Natürlicher Smaragd (Mikrophot).

schlüsse auf der photographischen Platte unscharfe Konturen. Vielfach mögen es Kohlenwasserstoffe sein, die in den Einschlüssen vorhanden sind; gewöhnlich ist noch eine Gasblase da, wie in beiden Bildern ersichtlich ist. Figur 14 zeigt Zonarstruktur, bedingt durch verschieden starke Färbung der einzelnen Anwachsschichten.



Figur 15. Von Hautefeuille dargestellter künstlicher Smaragd (Mikrophot.).

In Figur 15 sind zwei von Hautefeuille dargestellte künstliche Smaragdkriställchen abgebildet, welche von den Flächen eines aufrechten Prismas und der Basis begrenzt sind und die erwähnten Trübungen erkennen lassen.

Nach der zusammenfassenden Darstellung von R. Brauns (Handwörterb. d. Naturwiss., 8. Bd., 969) werden nunmehr auch von der Deutschen Edelsteingesellschaft kleine synthetische Smaragde hergestellt, die jedoch auch infolge ihrer geringen Dimensionen, wenigstens vorläufig noch nicht als Schmucksteine brauchbar sind. Nach den Untersuchungen von R. Brauns (1. c.) sind sie von Prisma und Basis begrenzt, haben Lichtbrechung, Doppelbrechung, Farbe und Pleochroismus des echten Smaragdes.

Die prinzipielle Seite dieses Problems ist also gelöst, es handelt sich nur darum, größere Exemplare zu erzielen, was mit der Zeit sicher zu erreichen sein wird. Wir dürfen uns der Einsicht nicht verschließen, daß nach und nach das Feld der künstlich darstellbaren Edelsteine wachsen wird, daß weiter die dargestellten Produkte immer vollkommener werden und daß ihre Unterscheidung immer mehr nur durch kleine Einzelheiten möglich sein wird. Doch bleibt auf der anderen Seite immer noch die Wahrscheinlichkeit, daß es auch weiterhin möglich sein wird, Unterschiede aufzufinden, weil eine völlige Übereinstimmung mit den natürlichen Produkten sehr schwer zu erreichen sein wird. Die Natur arbeitet doch mit anderen Mitteln als wir.

Nur anhangsweise soll hier auf die Imitationen und Fälschungen hingewiesen werden, die mit künstlichen Edelsteinen nichts zu tun haben.

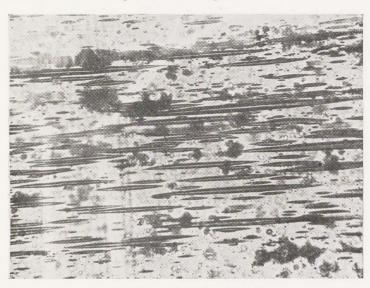
Einmal kommt ein homogenes Glas in den Handel, grün gefärbt, mit verschiedenen Trübungen und Schlieren, die eine Ähnlichkeit mit natürlichen Smaragden vortäuschen sollen; dieses Produkt ist in sehr verschiedener Form zu erhalten, entweder in beliebiger Form, Stangen, Stäben, Platten, oder aber in Form von Schmelztropfen, wie die synthetischen Korunde, um das Publikum zu verblüffen und über die Natur dieses Produktes zu täuschen.

Figur 16 zeigt ein von Herrn C. Brunner angefertigtes Mikrophotogramm einer Imitation, das lang ausgezogene Hohlräume erkennen läßt. Ich danke auch hier Herrn C. Brunner verbindlichst für die Überlassung der Abbildung dieses Glases.

Des weiteren sind unter den Bezeichnungen "künstlicher Smaragd, synthetischer Smaragd, rekonstruierter Smaragd" vielfach Dubletten verbreitet, deren Zusammensetzung ganz wechselt. Entweder sind Oberund Unterteil aus Aquamarin verfertigt und durch eine grüne Glasplatte oder ein grünes Gelatineblättchen gefärbt, das dazwischen gekittet wird, oder es ist nur der eine Teil Aquamarin, (stofflich mit dem Smaragd gleich

und nur durch die färbenden Zusätze verschieden), oder aber bestehen diese Dubletten aus Bergkristall und Glas und den färbenden Zwischenschichten.

Es sind also alle die Produkte, die als künstlicher Smaragd in den Handel gebracht werden, grobe Fälschungen.



Figur 16. Smaragdimitation (Mikrophot.).

7. Phenakit.

Daubrée wollte (Compt. rend. 39, 135), Phenakit analog wie Willemit durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Beryllerde darstelllen. St. Claire Deville zeigte jedoch, daß die so erhaltene Masse nicht die Zusammensetzung des Phenakits besitze (Compt. rend. 52, 1304). Mallard fand in der Nachlaß-Sammlung von Ebelmen kleine hexagonale Prismen mit positiver Doppelbrechung, welche dieser durch Schmelzen von Kieselsäure mit Beryllerde und Borax erhalten hatte (Compt. rend. 1887, 105, 1260). Hautefeuille und Perrey (Compt. rend. 1888, 106, 1890, 107, 786) stellten Phenakit auf folgende Weise dar: In einem Platintiegel wurde ein Gemenge von pulverisiertem Quarz, Berylliumoxyd, vanadinsaurem

und kohlensaurem Lithium gebracht und dieses 14 Tage hindurch einer Temperatur von 600 bis 700° ausgesetzt. Hierdurch trat eine Umsetzung der Stoffe ein, das vanadinsaure Lithium zersetzte sich, und es entstand ein Lithiumfeldspat, aus welchem sich das Berylliumsilikat, der Phenakit bildete. Durch Vanadinoxyd ließen sich die Kristalle grün färben. In letzter Zeit gelang die Darstellung des Phenakits Prof. C. Doelter (Sitzber. d. Wiener Akad. 122, I, 6), der aus einem Gemenge von Kieselsäure, Ammoniumfluorid und Berylliumnitrat Phenakitkriställchen erhielt. Praktisch haben alle diese Synthesen keinen Wert, weil die erhaltenen Produkte zu klein sind.

8. Euklas.

Dieser im Handel nur außerordentlich selten anzutreffende Edelstein wurde von Prof. Doelter in mikroskopisch kleinen Kriställchen durch Zusammenschmelzen von Berylliumcarbonat, Tonerde und Kieselsäure-anhydrid mit abwechselnden Lagen von Natriumfluorid in porösen Tiegeln durch Sinterung erhalten, doch hat diese Synthese keinerlei praktische Bedeutung (Sitzber. d. Wiener Akademie, 122, I, 6).

9. Topas.

Daubrée (Compt. rend. 1851, 32, 625) wollte Topas durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Tonerde bei Rotglut erhalten, doch zeigte St. Claire Deville (Compt. rend. 1861, 52, 780), daß das Produkt kein Topas sei. Friedel und Sarasin (Bull. soc. min. Paris 1887, 10, 169) erhielten dagegen Topas durch Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf ein Gemenge von Kieselsäure und Tonerde bei Gegenwart von Wasser und einer Temperatur von etwa 500° C (nach C. Hintze, Handbuch etc. II, 126).

Rosa Kunstrubine werden wohl auch fälschlich "Rosatopase" genannt, und so spricht man bisweilen auch von "synthetischen Topasen", obwohl es bis jetzt nicht gelungen ist, den Topas für den Handel darzustellen.

10. Spodumen.

Die Synthese des Spodumens und seiner im Edelsteinhandel auftretenden Varietäten Hiddenit und Kunzit gelingt nicht; wenn die Bestandteile des Spodumens zusammengeschmolzen werden, bildet sich ein Produkt, das zwar die chemische Zusammensetzung des Spodumens, dagegen andere physikalische Eigenschaften besitzt und von E. Dittler und R. Ballo, die dieses Produkt darstellten, als 7-Spodumen bezeichnet wurde (Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 76, 47). Praktische Bedeutung kommt dieser Synthese nicht zu, da es sich zudem noch um farblose Produkte handelte.

Anhangsweise sollen nunmehr

c) einige Imitationen, welche im Handel bisweilen als "künstlich dargestellt" bezeichnet werden,

besprochen werden.

1. Türkis.

Einen synthetischen Türkis, Kunsttürkis in dem Sinne, wie wir vom synthetischen Rubin oder Kunstrubin sprechen, gibt es derzeit noch nicht, doch sind mehrfach Nachahmungen des Türkises im Handel verbreitet.

Der Türkis ist ein wasserhältiges Kupfer-Tonerdephosphat, das häufig auch Eisensalze enthält. Der in der Natur vorkommende Türkis besteht aus einem ungemein feinen und dichten Geflecht von schmalen Fasern und hat deshalb eine sehr dichte Struktur. Nur äußerst selten werden kleine Kriställchen einzeln gefunden, die jedoch praktisch nicht verwendbar sind.

Der Türkis, der in Persien, sowie in Nordamerika und in Mexiko in schönen Exemplaren gefunden wird, wird bisweilen durch den sogenannten Zahntürkis ersetzt. Dieser ist aus fossilen Zähnen und Knochen entstanden, welche durch Kupfersalzlösungen, sowie durch Eisensalzlösungen eine blaue oder blaugrünliche Farbe erhalten haben. Der Zahntürkis ist als solcher leicht durch physikalische und chemische Eigenschaften zu erkennen, er geht auch unter dem Namen Odontolith. Er ist keine

Fälschung oder künstliche Nachahmung, weil er ja ein Naturprodukt darstellt, nur darf er nicht als Türkis schlechtweg verkauft werden.

Von Imitationen seien folgende erwähnt: Um das dichte Gefüge des Türkises bei annähernder Gleichheit in der chemischen Zusammensetzung nachzuahmen, wird ein Gemenge von Aluminiumphosphat und Kupferphosphat starken Drucken ausgesetzt; doch ist auch dieses Produkt durch seine verschiedenen Eigenschaften erkennbar.

Weniger gelungen sind blaue Glasflüsse oder blaugebeizte Chalcedone, welch letztere ihre schön blaue Farbe nach kurzer Zeit namentlich randlich gegen einen unangenehm gelblichgraugrünen Ton vertauschen. Beide Imitationen haben einen außerordentlich starken Glanz.

Es gibt also keinen Kunsttürkis, was unter diesem Namen geht, ist Imitation, die als solche erkennbar ist.

2. Cordierit.

Der ziemlich selten im Handel anzutreffende Cordierit, wegen seines auffallenden Pleochroismus dunkelviolett — hellila — gelb auch Dichroit genannt, ist synthetisch noch nicht dargestellt worden, dagegen ist nach den Angaben von R. Brauns (Aus der Natur 1909, 53) eine glasige Masse, die das spezifische Gewicht s = 2,65 und das Brechungsvermögen des Cordierites besitzt, im Handel anzutreffen.

III. Die Unterscheidung künstlicher Steine von den natürlichen.

Bei der Erörterung der Frage, ob und wie sich die Kunststeine von den natürlichen Steinen unterscheiden lassen, wollen wir jene Fälle gleich ausscheiden, welche sich bereits äußerlich auf den ersten Blick und ohne nähere Untersuchung als Kunstprodukte erkennen lassen. Es gibt Kunstrubine, welche derart reich an Gasblasen sind, daß diese bereits mit freiem Auge wahrgenommen werden müssen, desgleichen können sehr stark ausgebildete Schlieren vorhanden sein, wenngleich in letzterer Hinsicht zu bedenken ist, daß vielfach auch die Natursteine Ungleichheiten in der Färbung einzelner aufeinanderfolgender Schichten zeigen, eine Erscheinung, die als Zonarstruktur oder auch als isomorphe Schichtung bezeichnet wird. In solchen Fällen sollte immer eine nähere Prüfung vorgenommen werden, wie überhaupt der moderne Juwelier aus der geänderten Sachlage seine Konsequenzen insofern ziehen wird, als er in gleicher Weise seine Kenntnis der Untersuchungsmethoden ergänzt und erweitert, wie auf der Gegenseite in der Herstellung der Kunststeine Erfolge bezüglich Reinheit und Vielseitigkeit der Produkte erreicht werden. Der moderne Juwelier soll zumindest über ein Mikroskop verfügen und es zu verwenden wissen. Das ist ein Standpunkt, der vorläufig wohl nicht erreichbar ist, doch kann man diesem Übelstand dadurch abhelfen, daß man Untersuchungsstellen für Edelsteine errichtet, in denen Steinuntersuchungen vorgenommen werden, so daß sich der Juwelier vor Täuschungen und Irreführungen durch Kunstprodukte schützen kann. Solche Untersuchungsstellen sind auch dann notwendig, wenn tatsächlich jeder Juwelier sein eigenes Mikroskop hätte, also eine kleine private Untersuchungsstelle besäße. Denn in den Unter-

suchungsstellen für Edelsteine sind Aufgaben zu lösen, mit denen sich der im Geschäftsleben stehende Juwelier nicht befassen kann, weil in den meisten Fällen während der Vorstudien bereits das Geschäft darüber zugrunde gehen würde. In erster Linie wird der Juwelier doch Kaufmann bleiben müssen und das wird sich auch stets in seiner Vorbildung ausprägen. Ich komme da auf einen öfter berührten Punkt zurück, auf den Übelstand, daß in den Handelshochschulen, Handelsakademien, Kunstgewerbeschulen, und anderen Anstalten, die ja als Vorbildungsanstalten für den Juwelier zunächst in Betracht kommen, sich für den Juwelier nie Gelegenheit gibt, in jenem Mase mit der Edelsteinkunde und den Untersuchungsmethoden vertraut zu werden, wie dies erwünscht und heutigen Tages bereits notwendig geworden ist. Es wird sich also immer die Notwendigkeit ergeben, daß Untersuchungsstellen errichtet werden, in welchen auf wissenschaftlich einwandfreier Basis Untersuchungen durchgeführt und Methoden ausgearbeitet und erprobt werden. Wie sich die industrielle Erzeugung künstlicher Edelsteine nur auf Grund wissenschaftlicher Fortschritte entwickeln konnte und weiterentwickeln wird, ebenso wird der Juwelier nunmehr einen Kontakt mit der Wissenschaft suchen müssen, um aus jener unsicheren Situation ohne Schaden hervorzugehen, in die er durch die Darstellung und Verbreitung künstlicher Edelsteine geraten ist. Die Wissenschaft wird dem Juwelier da jederzeit an die Hand gehen. In dem Zusammenarbeiten des Juweliers mit den Vertretern der Wissenschaft, namentlich den Vertretern der chemischen Mineralogie liegt das Gegengewicht gegenüber den Fortschritten in der Erzeugung der künstlichen Edelsteine. Der Juwelier braucht das Gegengewicht nur in die Wagschale zu werfen. Daß sich Unterschiede zwischen natürlichen Edelsteinen und künstlichen finden lassen, leuchtet uns ein, wenn wir an die ganz verschiedenen Bedingungen denken, unter denen beide Arten von Steinen gebildet wurden. Bei der Bildung in der Natur spielen wahrscheinlich Gase und Dämpfe eine große Rolle, die vielfach auf die Kristallisation einwirken und sie sehr stark befördern. Verschiedenartige Einschlüsse werden mit aufgenommen, häufig mag ein großer Gesteinsdruck bei der Bildung vorhanden sein, die Abkühlung des Produktes geht in den mächtigen Gesteinsmassen sehr langsam vor sich. Die Kunststeine dagegen werden in einem unglaublich kurzen Zeitraum, in einer Zeit von 2 bis 4 Stunden zumeist, hergestellt und namentlich die Abkühlung geht verhältnismäßig sehr rasch vor sich, weshalb die Tropfen auch gewisse Spannungserscheinungen zeigen; jene kristallisationsfördernden Einflüsse kommen hier nicht zur Geltung und häufig scheint auch das Färbemittel nicht ganz ident mit dem mancher Natursteine zu sein. Es besitzt also der Kunststein eine Reihe von Geburtsfehlern, die sich auf sehr verschiedene Weise äußern.

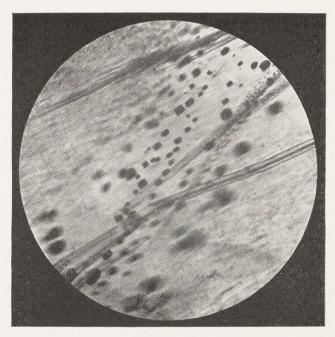
Es ergibt sich eine Zweiteilung in der Anordnung der Unterscheidungsmerkmale, einmal in jene, welche wir bei mikroskopischer Untersuchung wahrnehmen und dann in jene, welche wir bei der Prüfung mit verschiedenen Strahlenarten finden, namentlich mit Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen.

a) Mikroskopische Unterscheidungsmerkmale.

Bevor wir uns über die Kennzeichen der künstlichen Steine unterrichten, wollen wir ganz kurz an der Hand einer Reihe von Abbildungen einige natürliche Steine betrachten und namentlich ihre Einschlüsse etwas genauer besprechen. Es soll von vornherein betont werden, daß jeder natürliche Stein seine besonderen Eigenheiten hat. Doch gibt es allgemeine Kategorien von Merkmalen, die für natürliche Steine kennzeichnend sind, zum Beispiel Einschlüsse — gleichgültig welcher Art — die eine kristallographische Orientierung gegenüber dem einschließenden Mineral zeigen, häufig auch eigene Kristallform erkennen lassen, oder kristallographisch orientiertes Schichtenwachstum, das durch sehr verschiedene Ursachen sichtbar werden kann, entweder durch ungleiche Verteilung des Färbemittels, oder durch ungleiche Verteilung von Einschlüssen oder schließlich durch Verschiedenheit des Färbemittels. Die natürlichen Steine sind außerdem häufig reich an Flüssigkeitseinschlüssen, die den Kunstprodukten

fehlen und namentlich ist die Anordnung dieser Flüssigkeitseinschlüsse in Reihen, in Fahnen. in merkwürdigen Zeichnungen ganz charakteristisch für die Natursteine.

Die einzelnen Vorkommen von Edelsteinen lassen sich zudem häufig durch Verschiedenheit der Einschlüsse erkennen, wie wir aus Abbildungen von Birma- und Siamrubinen sehen werden. Es bieten uns also die Ein-

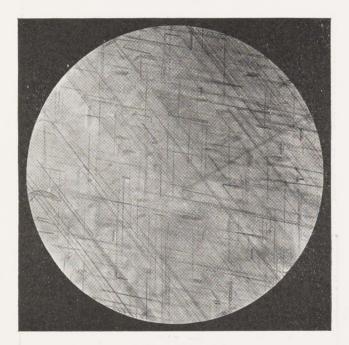


Figur 17. Birmarubin (Mikrophot.).

schlüsse der Natursteine ein mannigfaltig wechselndes Bild und das Studium der Einschlüsse gewährt jedem, der etwas tiefer in die Materie eindringt, einen ganz eigenartigen Reiz und erhöht in ungeahnter Weise die Freude an den echten Natursteinen.

Figur 17 zeigt in Reihen geordnete Einschlüsse von Rutil (Titandioxyd), weiter angedeutet Nadeln von Rutil, welche sich unter bestimmten Winkeln kreuzen, senkrecht zur Hauptachse betrachtet unter 60°, und die auf Figur 18 in stärkerer Vergrößerung abgebildet sind. Auf Abbildung 17 sind weiter

noch röhrenförmige, unregelmäßig gekrümmte Hohlräume, Kanäle zu sehen, die teilweise mit Flüssigkeit gefüllt sind. Beide Abbildungen stellen Birmarubine dar. Die beiden Abbildungen 19 und 20 zeigen Einschlüsse in Siamrubinen, und zwar Abbildung 19 in Reihen zu einer Fahne geordnete Flüssigkeitseinschlüsse, während in Figur 20 ganz merkwürdige Gebilde dargestellt sind. Es treten in den Siamrubinen (wie an anderer Stelle ausführ-

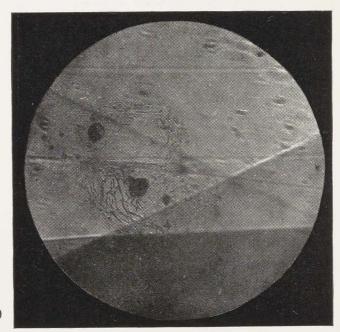


Figur 18. Birmarubin (Mikrophot.).

licher dargelegt ist, H. Michel, Zeitschrift f. Krist. 1914, 53) zum Unterschied von den Birmarubinen, dünne dafür breiter ausgedehnte Hohlräume auf, welche vielfach bereits äußerlich geradlinige Umgrenzung zeigen, oder aber wenigstens in ihrem Inneren regelmäßig begrenzte Sechsecke erkennen lassen, die einander parallel gestellt sind und zwischen denen sich mehr oder minder breite, wohl mit Flüssigkeit gefüllte Kanäle hinziehen, während die sechseckigen Täfelchen wohl Rubin sind. In diesen Hohl-



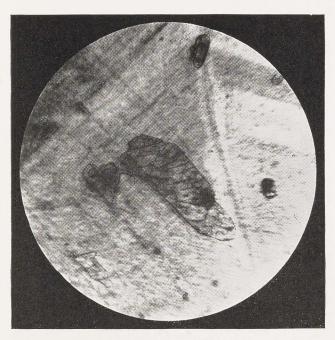
Figur 19. Siamrubin (Mikrophot.).



Figur 20. Siamrubin (Mikrophot.).

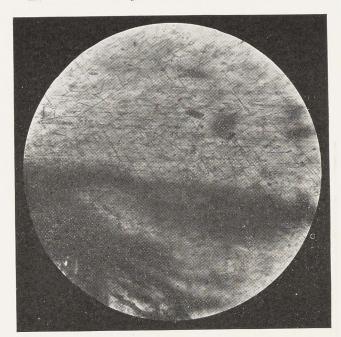
räumen sind dann noch immer Blasen zu sehen, die mit Gas oder einer von der Flüssigkeit der Kanäle verschiedenen Flüssigkeit gefüllt sind.

Die folgende Figur 21 zeigt uns einen Saphir von Ceylon mit Einschlüssen und Anwachsschichten, die sich durch verschiedenen Reichtum an feinsten Einschlüssen voneinander unterscheiden. Man erkennt die nach zwei Flächen des aufrechten Prismas verlaufenden Anwachsschichten,

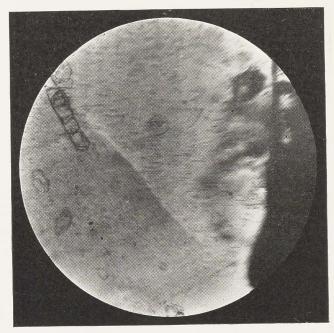


Figur 21. Ceylonsaphir (Mikrophot.).

welche miteinander einen Winkel von 60° einschließen. In der Mitte ist ein gröberer Einschluß vorhanden, wahrscheinlich ein Carbonat, wohl Calcit mit Sprüngen, welche gleichfalls untereinander Winkel von 60° einschließen und gegen die Richtungen der Anwachsschichten um 30° verwendet sind. Im gleichen Stein sind Flüssigkeitseinschlüsse vorhanden, sowie auch sehr dünne schlanke Nädelchen von Rutil, wie im Birmarubin, die in Figur 22 dargestellt sind. Sehr merkwürdig sind weiter noch keilförmige oder auch völlig umgrenzte Hohlräume, wie sie auf Abbildung 23

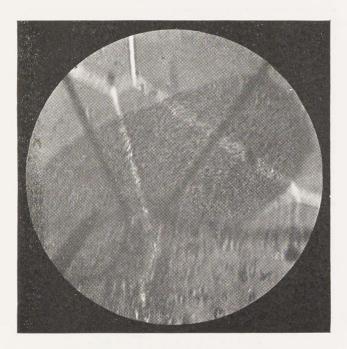


Figur 22. Ceylonsaphir (Mikrophot.).



Figur 23. Ceylonsaphir (Mikrophot.).

zu ersehen sind und in größeren Partien nebeneinander parallel gestellt auftreten, die wohl mit Flüssigkeit gefüllt sind, oder ganz dünne Blättchen eines Carbonates darstellen und mit ihren Umgrenzungslinien die Richtungen der Anwachsschichten unter Winkel von 30° schneiden, so daß diese also einem Prismas I. Art entsprechen, wenn die Anwachsschichten einem Prisma II. Art parallel gehen oder umgekehrt.



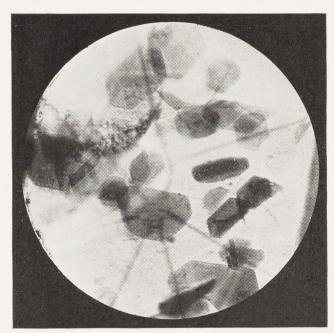
Figur 24. Australischer Saphir (Mikrophot.).

In Figur 24 sind kleine Flüssigkeitseinschlüsse aus einem australischen Saphir abgebildet, welche in ganz merkwürdig verlaufenden Linien zu einer Fahne angeordnet sind. Die Abbildung 25 zeigt schließlich parallel gestellte sechseckige Gebilde in einem Birmasaphir, deren Natur nicht sicher festgestellt werden konnte, vielleicht sind es kohlige Substanzen, welche orientierte Hohlräume, sogenannte negative Kristalle ausfüllen, vielleicht sind es ganz dünne Eisenglanztäfelchen.

III. Die Unterscheidung künstlicher Steine von den natürlichen.

Naturgemäß konnte nur eine kleine Auswahl von Proben derartiger Einschlüsse gegeben werden, denn die Mannigfaltigkeit der Einschlüsse ist eine viel zu große, um dieses Kapitel hier erschöpfend zu behandeln und wird zu einer besonderen Veröffentlichung führen.

Es treten bei natürlichen Steinen weiter noch Zonenstrukturen auf, dadurch bedingt, daß die einzelnen Anwachsschichten verschieden dunkel



Figur 25. Birmasaphir (Mikrophot.).

gefärbt sind. Auch diese Schichten gehen den Flächen eines aufrechten Prismas parallel und bilden in der Richtung der optischen Achse betrachtet, Winkel von 60° beziehungsweise 120°.

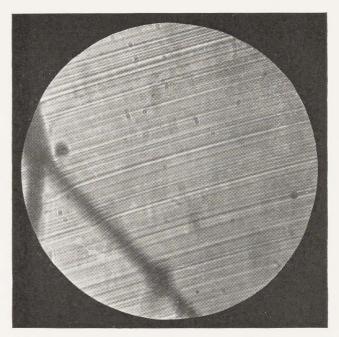
Von allen diesen Erscheinungen zeigt sich bei künstlichen Steinen nichts, es bieten sich vielmehr ganz andere Merkmale dar, die wir zur Unterscheidung mit Vorteil benutzen können.

Über die mikroskopischen Unterscheidungsmerkmale ist von verschiedener Seite geschrieben worden, es haben namentlich R. Brauns,

A. v. Loehr verschiedene Einzelheiten hervorgehoben, welche eine Unterscheidung ermöglichen. Die physikalischen Eigenschaften, Härte, spezifisches Gewicht, Lichtbrechung, Doppelbrechung, Pleochroismus usw. sind als Unterscheidungsmerkmale nicht geeignet, da sie innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Namentlich hat R. Brauns durch seine Untersuchungen dies festgestellt, die in dem II. Kapitel bei den einzelnen Varietäten erwähnt sind.

Bereits an Schmelztropfen von Kunstrubinen kann man bisweilen am Rande bei genauerem Zusehen feine Streifen erkennen, die auch in geschliffenem Zustande im durchfallenden Licht, manchmal auch erst nach Einbetten in eine stark lichtbrechende Flüssigkeit etwa Monobromnaphthalin wahrgenommen werden. Diese Streifen sind außerordentlich häufig und ein gutes Erkennungszeichen; nur muß der Stein in der geeigneten Richtung beobachtet werden, so zwar, daß nämlich die einzelnen Anwachsschichten, welche diese Streifen erzeugen, in der Richtung der Sehstrahlen liegen. Dann zeigen sich am deutlichsten die Unterschiede in den einzelnen Schichten und es entstehen Streifen, wie sie Figur 26 zeigt. Die Streifen sind schwach gekrümmt und kommen in jenen Steinen am stärksten zum Ausdruck, die die Tafelfläche parallel zur Längsachse der Tropfen geschnitten haben. Wird die Tafelfläche senkrecht zur Längsachse angelegt, so sind die Anwachsschichten der Tafelfläche mehr parallel und weniger gut beim Durchsehen durch die Tafelfläche zu sehen, dagegen lassen sie sich in diesem Falle wahrnehmen, wenn man von der Seite her den Stein betrachtet. Es empfiehlt sich also, den Stein stets in mehreren Richtungen zu untersuchen; zu diesem Zwecke eignet sich sehr gut der C. Kleinsche Drehapparat, welcher ein Drehen des Steines innerhalb der Flüssigkeit und dadurch die Beobachtung in allen Richtungen ermöglicht. Nicht alle Steine zeigen diese Streifung deutlich, häufig ist sie erst nach sehr starker Abblendung des Lichtes zu sehen, manchmal sind auch die Unterschiede in den einzelnen Schichten zu schwach, um noch wahrgenommen werden zu können. Jedenfalls ist diese Streifung auf verschieden starke Anreicherung des Färbemittels zurückzuführen.

Die Streifen sind nicht mit der bei natürlichen Steinen auftretenden Zonenstruktur zu verwechseln. Diese Zonenstruktur der natürlichen Kristalle läuft meist parallel den Flächen des aufrechten Prismas und liefert geradlinig verlaufende Streifen; sie ist in gleicher Weise wohl durch eine verschieden starke Anreicherung des Färbemittels bedingt. Wenn also bei einem natürlichen Kristall die Zonenstruktur am schärfsten gesehen wird,



Figur 26. Kunstrubin (Mikrophot.).

so läuft in diesem Falle die eine "Auslöschungsrichtung" parallel mit der Zonenstruktur. Um das zu konstatieren, müssen wir uns eines Mikroskops bedienen, welches die Untersuchung der Steine im polarisierten Licht gestattet. Es muß an diesem Mikroskop unter dem Beleuchtungsapparat ein Nicolsches Prisma (Nicol) angebracht sein, das ist ein aus zwei Teilen verkittetes Kalkspatprisma, welches bewirkt, daß das aus demselben austretende Licht nicht seine Schwingungsrichtung fortwährend wechselt, wie das gewöhnliche Licht, sondern konstant nur in einer Ebene, der

Schwingungsebene des Nicols, schwingt. Dieses Licht, das nur in einer Ebene schwingt, nennen wir polarisiertes Licht. Der Rubin (Korund) ist nun ein sogenannter doppelbrechender Körper, d. h. er hat die Eigenschaft, einen Lichtstrahl in zwei zu zerlegen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit im Kristall fortpflanzen, daher auch verschieden stark abgelenkt werden. Diese beiden Strahlen sind polarisiert, d. h., sie schwingen jeder nur in einer Ebene; die Schwingungsebenen der beiden Strahlen stehen senkrecht aufeinander. Es hat eine Platte eines doppelbrechenden Körpers zwei und nur zwei Richtungen, in denen ein senkrecht zur Platte sich fortpflanzender Lichtstrahl schwingt, diese beiden Richtungen stehen senkrecht aufeinander und heißen Schwingungsrichtungen oder Auslöschungsrichtungen. Man kann sie auf folgende Weise finden. Auf das Okular des Mikroskops wird ein zweites Nicolsches Prisma aufgesetzt, oder aber wird ein solches in den Tubus des Mikroskopes eingebaut und zwar derart, daß seine Schwingungsebene senkrecht auf der des unteren Nicols steht. Auf diese Weise wird erreicht, daß das Licht, welches nach Passieren des unteren Nicols in einer Ebene schwingt, nunmehr beim Passieren des oberen Nicols vernichtet wird, da dieser ja nur Licht liefert und durchläßt, welches in seiner Schwingungsebene schwingt, die Schwingungsrichtung des unteren Nicols aber senkrecht dazu verläuft. Ist dies nicht der Fall, verlaufen beispielsweise die Schwingungsrichtungen unter einem spitzen Winkel zueinander, so wird nur ein Teil des Lichtes im oberen Nicol vernichtet. Es liefert das Licht, wie beispielsweise eine gerichtete Kraft in der Mechanik, Komponenten für andere Richtungen liefert, auch für verschiedene Schwingungsrichtungen verschiedene Komponenten (Intensitäten); wenn jedoch die Richtungen aufeinander senkrecht stehen, ist die Komponente gleich null. Es wird also im ersteren Falle, wenn die Schwingungsebenen des Nicols senkrecht aufeinander stehen, völlige Verdunkelung des Gesichtsfeldes eintreten, im zweiten Falle nicht. Wir drehen nun den oberen Nicol so lange, bis das Gesichtsfeld völlig dunkel ist und haben dann umgekehrt die Gewähr datür, daß die Schwingungsrichtungen der Nicols aufeinander senkrecht stehen. Wenn wir nun auf den Tisch

des Mikroskopes eine Platte eines doppelbrechenden Minerals (z. B. Rubin) legen und zwar derart, daß die beiden Schwingungsrichtungen in der Platte, die aufeinander senkrecht stehen, den Schwingungsrichtungen der beiden Nicols, die ja auch aufeinander senkrecht stehen, parallel gehen, so wird das Licht aus dem unteren Nicol ungehindert die Kristallplatte passieren, an den oberen Nicol kommen und hier vernichtet werden, weil seine Schwingungsrichtung senkrecht zu der des oberen Nicols verläuft, also keine Komponente zu liefern vermag. Drehen wir dagegen die Platte etwa um 30°, so bilden jetzt die Schwingungsrichtung des unteren Nicols und die Schwingungsrichtungen in der Platte miteinander schiefe Winkel, es liefert also das Licht aus dem unteren Nicolje eine Komponente für die Schwingungsrichtungen des Minerals, diese beiden Komponenten liefern nunmehr aber, da sie ja gleichfalls schiefe Winkel mit der Schwingungsrichtung des oberen Nicols einschließen, für die Schwingungsrichtung des oberen Nicols wiederum zwei Komponenten, welche dann Helligkeit des Gesichtsfeldes erzeugen. Es bringt nämlich der obere Nicol die beiden Komponenten zur Interferenz, es entstehen Interferenzfarben. Wenn wir nun die Auslöschungsrichtungen (Schwingungsrichtungen) eines doppelbrechenden Steines erfahren wollen, so drehen wir den Tisch des Mikroskopes so lange, bis völlige Dunkelheit eintritt (Voraussetzung ist, daß die beiden Nicols aufeinander senkrecht stehen, was man daran erkennt, daß vor Einschaltung des Präparates das Gesichtsfeld dunkel sein muß). Dann sind die Schwingungsrichtungen im Mineral parallel denen der beiden Nicols und da diese in den Mikroskopen so angebracht sind, daß sie den Fäden eines Fadenkreuzes im Ocular parallel laufen, so sind uns die Auslöschungsrichtungen in dieser Stellung durch die Fäden des Fadenkreuzes gegeben. Da in dieser Stellung das Gesichtsfeld dunkel ist, müssen wir, um die Lage der Auslöschungsrichtungen gegenüber anderen Richtungen im Steine feststellen zu können, den oberen Nicol wieder entfernen. Damit haben wir dann unsere Aufgabe gelöst und die Auslöschungsrichtungen gefunden.

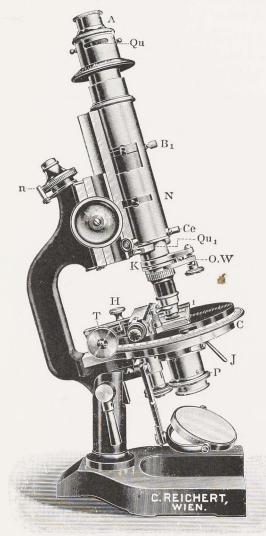
Es wird also für den Fall, daß wir es mit Zonenstruktur zu tun haben, die eine Auslöschungsrichtung mit der Richtung der Zonenstruktur parallel gehen müssen, wenn die Streifen am schärfsten zu sehen sind und sich beim Heben und Senken des Tubus nicht verschieben. Dagegen liegen bei Kunstrubinen diese Streifen meist schräg zur Auslöschungsrichtung, weil die kristallographische und optische Hauptachse in den meisten Fällen schräg zur Längsachse der Tropfen gelegen ist und die Streifen senkrecht zur Längsachse (natürlich nur in der Mitte des Tropfens) verlaufen. In den randlichen Partien verlaufen die Streifen häufig auch parallel mit der Auslöschungsrichtung, sodaß scheinbar derselbe Fall vorliegt wie bei der Zonenstruktur der natürlichen Steine. Aber da hilft uns ein anderes Mittel. Der Rubin hat nämlich die Eigenschaft, in verschiedenen Richtungen verschiedene Farben zu zeigen, was davon herrührt, daß in verschiedenen Richtungen das Licht verschieden absorbiert wird; man spricht von einem Pleochroismus des Rubins.

Um diese Erscheinung zu beobachten, bedürfen wir wiederum des polarisierten Lichtes, diesmal genügt uns aber der untere Nicol, dessen Schwingungsrichtung wir kennen müssen. Wir bemerken dann beim Drehen des Tisches (Präparates) einen Wechsel in der Eigenfarbe. Die Schwingungsrichtung des Nicols bestimmen wir auf folgende Weise: wir nehmen das Nicolsche Prisma samt seiner Fassung aus dem Beleuchtungsapparat heraus und betrachten damit irgendeine mattglänzende horizontal gestellte Fläche. (Metallglänzende Flächen dürfen nichtverwendet werden). Wir werden beim Drehen des Nicols verschieden intensive Bilder der Fläche bekommen. In der Stellung, in welcher uns die Fläche am hellsten erscheint, verläuft die Schwingungsrichtung des Nicols horizontal von links nach rechts. Wir haben uns nunmehr nur noch zu merken, in welcher Stellung der Nicol in den Beleuchtungsapparat eingeschoben wird.

Nun geht bei der Zonarstruktur der natürlichen Steine die Streifung parallel mit der optischen Achse, es erscheint, wenn die Streifenrichtung mit der Schwingungsrichtung des unteren Nicols parallel gestellt wird, ein gelblichroter Ton. In den randlichen Partien der Tropfen dagegen verläuft bisweilen (wenn die Neigung der optischen Achse gegen die Längsachse passend ist) die Streifung senkrecht zur optischen Achse, es erscheint

ein reinroter Ton, wenn die Streifen der Schwingungsrichtung des Nicols parallel gehen. Ausgenommen ist jener seltene Fall, in dem die optische Achse im Schmelztropfen genau senkrecht zur Längsachse verläuft, dann zeigt sich dasselbe Verhalten wie bei Zonenstruktur.

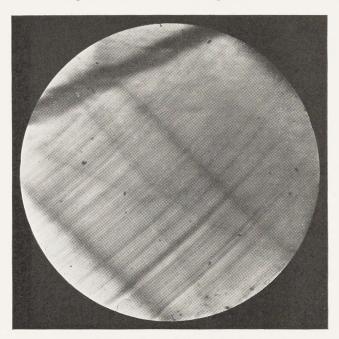
Wird der Stein senkrecht zur optischen Achse betrachtet, so zeigt sich bei Zonenstruktur im natürlichen Stein diese sehr scharf, häufig erkennt man die einzelnen Flächen, nach welchen sich die verschiedenen Zonen angesetzt haben, im künstlichen Schmelztropfen dagegen verläuft die Streifung unscharf, wiederum jenen seltenen Fall ausgenommen; in diesem letzten Fall ist häufig die mehr oder minder schwache Krümmung der Streifen ausschlaggebend. Daß der Stein senkrecht zur Achse getroffen ist, erkennt man daran, daß der Stein beim Drehen des Tisches seine Farbe nicht ändert und bei Betrachtung unter gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld nicht aufhellt. Ein für derartige Untersuchungen geeignetes Instrument stellt die Figur 27 dar; die Firma C. Reichert in Wien erzeugt eine große Anzahl von verschiedenen (auch im Preise verschiedenen) Modellen. Das unter dem Objekttisch angebrachte Prisma, welches uns das polarisierte Licht liefert, ist mit dem Buchstaben P bezeichnet; das zweite Prisma N ist im Tubus eingebaut. Außerdem ist ein drittes derartiges Prisma A über dem Okular aufgesetzt, das jedoch für unsere Zwecke überflüssig ist. Dagegen ist dieses aufsetzbare Prisma nötig, wenn man mit einem Instrument arbeiten will, welchem das hier in dem Tubus eingebaute Prisma N fehlt; ein diesem Falle ersetzt das Prisma A das in der Figur mit N bezeichnete. Die beiden Prismen P und N sind so zu drehen, daß beim Hindurchsehen durch das Instrument das Gesichtsfeld dunkel erscheint. Der Objekttisch C ist drehbar eingerichtet, der Betrag der Drehung ist an einer Marke abzulesen. Das Objektiv muß zentrierbar sein, und zwar dient zu diesem Zweck die Schraube Ce und eine zweite darauf senkrechte Schraube. Durch diese beiden Schrauben läßt sich das Objektiv gegenüber dem Drehungsmittelpunkt verschieben und zwar stellt man mit Hilfe dieser Schrauben das Objektiv so ein, daß der Punkt, um welchen sich das Objekt beim Drehen des Tisches dreht, mit dem Mittelpunkt des im Okular vorhandenen Fadenkreuzes übereinfällt. Das Objektiv wird von der Klammer K gehalten; die mit B₁ bezeichnete Linse kommt für uns nicht in Betracht,



Figur 27. Mineralogisches Mikroskop (MIII) der Firma C. Reichert in Wien VIII, Bennogasse 24.

n ist die Mikrometerschraube, an welcher der Betrag der Hebung oder Senkung des Tubus abgelesen werden kann. Mit den Buchstaben T und H ist ein aufsetzbarer Kreuzschlittentisch bezeichnet, der ein bequemes Verschieben des Objektes gestattet. Das abgebildete Instrument ist für einfache Untersuchungen etwas zu luxuriös gebaut, einfachere Modelle sind in den Katalogen der Firma C. Reichert, Wien VIII/2, Bennogasse 24 einzusehen.

Genau in der gleichen Weise wie der Kunstrubin zeigt der Kunstsaphir oft eine streifenförmig wechselnde Verteilung des Färbemittels. Während



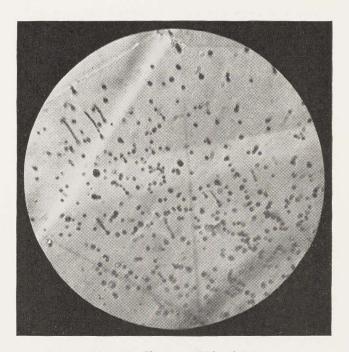
Figur 28. Kunstsaphir (Mikrophot.).

jedoch beim Kunstrubin diese Streifen ungemein eng aufeinanderfolgen, daher meist nur bei starker Vergrößerung und starker Abblendung des Belichtungskegels sichtbar werden, sind die verschieden stark gefärbten Streifen im Kunstsaphir breit, folgen nicht so eng aufeinander und sind zumeist schon mit freiem Auge zu sehen. Nur empfiehlt es sich, stets den Stein in eine Flüssigkeit einzubetten und in allen Richtungen zu betrachten, da häufig die Tafelfläche so angelegt ist, daß diese ungleiche Verteilung des Färbemittels nicht bemerkt wird, wenn der Stein in der Richtung

senkrecht zur Tafelfläche untersucht wird. Die Abbildung 28 zeigt die ungleichmäßig lagenförmige Verteilung des Farbstoffes. Da bei natürlichen Saphiren weitaus häufiger Zonarstruktur anzutreffen ist, ist gerade bei der Untersuchung von Saphiren ein großes Gewicht darauf zu legen, daß nicht Zonarstruktur für eine derartige Streifung eines aus Schmelztropfen geschliffenen künstlichen Steines gehalten werde. Auch hier führt uns die Beobachtung der Lage der Auslöschungsrichtungen gegenüber den Streifen und des Pleochroismus zu einer Entscheidung. Die Streifen verlaufen senkrecht zur Längsachse, die optische Achse jedoch schief dazu; es schließt die Streifenrichtung mit den Auslöschungsrichtungen schiefe Winkel ein; in den randlichen Partien des Schmelztropfens können aus den schiefen Winkeln rechte Winkel werden, es ist jedoch wiederum der Pleochroismus das entscheidende Merkmal. Wenn ein künstlicher Stein derart gedreht wird, daß seine Streifen mit der Schwingungsrichtung des unteren Nicols parallel laufen, so erscheint dann ein dunkelreinblauer Ton, wird ein natürlicher Stein, bei dem in gleicher Weise für den Fall, daß die Streifen scharf erscheinen, die Streifenrichtung einer Auslöschungsrichtung parallel geht, ebenso eingestellt, so erscheint ein grünlichblauer etwas unreinerer Ton. Jener seltene Fall, daß die optische Achse senkrecht zur Längsachse des Tropfens verläuft, macht hiervon wiederum eine Ausnahme. Für den Fall, daß der Stein senkrecht zur optischen Achse betrachtet wird, gilt genau das gleiche, das beim Rubin vermerkt wurde. Auch hier wird dieser Fall dadurch erkannt, daß der Stein, wenn im Beleuchtungsapparat ein Nicolsches Prisma angebracht ist, seine Farbe beim Drehen des Tisches nicht ändert und zwar erscheint ein reines, dunkles Blau.

Zumeist sind die Streifen beim Kunstsaphir verhältnismäßig viel stärker gekrümmt als beim Kunstrubin, es sind nämlich die herstellbaren Tropfen kleiner. Eine unregelmäßig fleckenförmige Verteilung des Farbstoffes findet sich auch bisweilen.

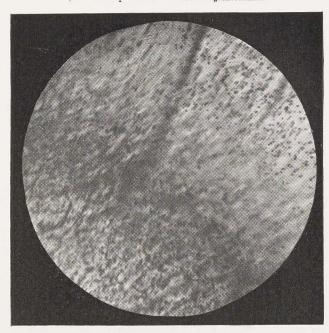
Ein allgemein bei allen Kunststeinen in gleicher Weise anwendbares und in vielen Fällen ausschlaggebendes Merkmal sind die rundlichen und häufig in eine Spitze ausgezogenen Gasbläschen, die Figur 29 zeigt. Manchmal sind sie außerordentlich häufig, etwa wie in Figur 30, wo sich sogar eine lagenweise Anreicherung dieser Bläschen nach den einzelnen Anwachsschichten erkennen läßt, bisweilen sind sie sehr selten zu treffen; in einem größeren Steine jedoch findet man meist bei genauestem Durchsuchen nach allen Richtungen doch hier und da ein Bläschen, oder auch mehrere ganz



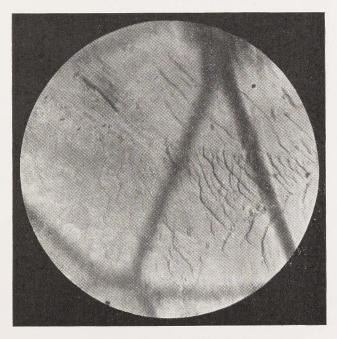
Figur 29. Kunststein (Mikrophot.).

kleine Bläschen nebeneinander, die dann eine absolut zuverlässige Entscheidung ermöglichen. Die Bläschen sind zumeist ganz schwarz, nur bei größeren Blasen bemerkt man einen lichten Kern; niemals sind sie mit Flüssigkeitseinschlüssen oder anderen Einschlüssen zu verwechseln, die bei den natürlichen Steinen häufig auftreten. Durch den Reichtum an solchen Gasbläschen wird manchmal sogar das spezifische Gewicht des ganzen Steines herabgesetzt.

a) Mikroskopische Unterscheidungsmerkmale.

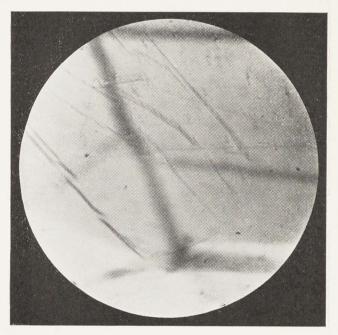


Figur 30. Kunststein (Mikrophot.).



Figur 31. Kunststein (Mikrophot.).

Noch ein drittes, gleichfalls ganz allgemein anwendbares Merkmal gibt es, das sich unter dem Mikroskop enthüllt. Der geübte Juwelier erkennt vielfach schon an der Art und Reinheit des Schiffes, wie die Facetten angelegt sind, ob natürliche oder künstliche Steine vorliegen. Namentlich macht sich beim künstlichen Stein oft eine gewisse Sprödigkeit bemerkbar, derart daß von einer Facette weg kleine Sprünge an der Ober-



Figur 32. Kunststein (Mikrophot.).

fläche verlaufen oder in das Innere eindringen; Figur 31 und 32 zeigen solche Sprünge. Es ist ja bekannt, daß die Schmelztropfen sehr oft der Länge nach zerspringen, wie Figur 33 zeigt, manchmal ohne einen äußeren Anlaß. Es ist weiters auch erwähnt worden, daß anfangs eine der Hauptschwierigkeiten bei der Darstellung der künstlichen Edelsteine darin lag, daß die Stelle, an welcher der Tropfen mit seiner Unterlage verwächst, möglichst klein sein mußte, weil sonst der Tropfen in zahlreiche kleine Stücke zersprang; bei der verhältnismäßig sehr raschen Abkühlung mach-

ten sich die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des Korundes und des als Sockel dienenden Materiales sehr stark bemerkbar. Wenn nun diese Schwierigkeiten auch jetzt überwunden sind, so zeigen doch zahlreiche künstliche Steine in ihrem Inneren kleine Sprünge und Risse, die von den im Inneren herrschenden Spannungen herrühren und von diesem Spannungszustande Zeugnis geben. Daß solche Zwangszustände bei vielen Steinen existieren, zeigen auch optische Anomalien; so ist häufig eine optische Zweiachsigkeit zu beobachten. Bei natürlichen Steinen sind zwar derartige Anomalien auch vorhanden, aber sie sind dort durch Zwillingsbildungen bedingt, welche als solche erkennbar sind. Dagegen fehlen bei den

künstlichen Steinen derartige Zwillingsbildungen anscheinend nahezu gänzlich; zwar hat kürzlich K. Endell (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 82, 271) von "seltenen Fällen" von Zwillingsbildung berichtet, dem Verf. ist jedoch noch kein derartiger Stein begegnet.

Dieses Zerspringen der Tropfen nach einer Fläche parallel der Längsachse der Tropfen hat vielfach weitere Nachteile Figur 33. Zersprungene Schmelztropfen. im Gefolge.



Viele Juweliere beobachten nämlich an den künstlichen Steinen eine ungünstige Farbe, die ihren Grund in einer unvorteilhaften Anlage der Tafelfläche hat. Wir haben oben schon gesehen, daß nur dann die reinrote Farbe des Rubins oder die reinblaue Farbe des Saphirs ganz rein und allein zum Ausdruck kommt, wenn der Stein in der Richtung der optischen Achse betrachtet wird. Deshalb ist die vorteilhafteste Schleifart die, bei der die Tafelfläche senkrecht zur optischen Achse angelegt wird. Tatsächlich werden auch die Natursteine von geschickten Schleifern so verschliffen, falls nicht ein allzu großer Materialverlust mit dieser Schleifart verbunden ist. Bei den Kunststeinen wird naturgemäß von vielen Schleifern die Tafelfläche parallel jener Fläche angelegt, nach welcher die Tropfen zerspringen. Da diese Fläche meist der Längsachse der Tropfen mehr oder minder parallel geht, die optische Achse aber zumeist unter einem Winkel von etwa 40° geneigt gegen die Längsachse verläuft, steht die optische Achse in den meisten Fällen nicht senkrecht auf der Tafelfläche und daher erscheint die unreine Farbe, die einen Stich ins gelblichrote zeigt.

Ebenso tritt beim Kunstsaphir eine etwas grünlichblaue Farbe auf. In diesen Fällen ändern sich bei Rubinen wie Saphiren die Farben beim Drehen des Tisches, während richtig geschliffene Steine die reinrote oder reinblaue Farbe allein zeigen, wenn man sie senkrecht zur Tafelfläche betrachtet.

In manchen Fällen mag die Färbung tatsächlich von Haus aus ungünstig sein, zumeist aber wird eine ungünstige Färbung auf die unvorteilhafte Schliffanlage zurückzuführen sein.

Für die Untersuchung von Kunstspinellen kommen zunächst Bläschen und Sprünge in Betracht; übrigens sind Spinelle nur selten im Handel zu treffen.

Sehr interessant sind die Angaben, welche die Edelsteinschleifer über die Kunstkorunde machen; zumeist erklären sie, daß sie mit Sicherheit den Kunststein beim Schleifen als solchen erkennen. Und zwar zeigt sich nach den Angaben der Schleifer beim Schleifen und namentlich beim Polieren eine geringere Widerstandsfähigkeit, indem es ungleich häufiger als bei Natursteinen vorkommt, daß Sprünge auftreten und daß dadurch das Material unbrauchbar wird. Namentlich sind Schmelztropfen von blauem Saphir nur relativ selten ganz zu verwenden und zeigen sehr oft schon im Tropfen bei den ersten Stadien der Bearbeitung Sprünge. Besonders äußert sich diese Sprödigkeit beim Polieren; es gelingt viel schwerer, eine gute Politur auf Kunststeinen zu erzielen und ist überdies langwieriger, ebenfalls eine Folge der Sprödigkeit, da offenbar beim Polieren immer kleinste Teilchen ausspringen und die Möglichkeit, eine ebene Fläche zu erzielen, dadurch erschwert wird. Dieselbe Beobachtung machte die Firma Dr. Steeg & Reuter, als sie für Prof. R. Brauns zu dessen optischen

Untersuchungen Prismen verschiedener Kunstkorunde anfertigte. Prof. R. Brauns schreibt darüber folgendes: "Dieses wie die anderen Prismen hat die Firma Dr. Steeg & Reuter aus birnförmigen Schmelztropfen hergestellt, und sie teilt mir mit, daß die Herstellung mit unerwarteten Schwierigkeiten verbunden gewesen sei. Zunächst sprangen die benutzten Tropfen beim Schleifen in mehrere Stücke auseinander, dann aber nahmen die Flächen nur stellenweise genügende Politur an, obwohl kein Mittel unversucht blieb, vollkommen glänzende, dabei aber doch ebene Flächen zu erzeugen. In der Tat ist die Politur nicht so vollkommen, wie man es sonst an den Präparaten dieser Firma gewohnt ist, . . . ".

Dagegen geben die Schleifer übereinstimmend an, daß der Kunstrubin bei weitem widerstandsfähiger sei als die anderen Arten von Kunstsaphiren.

Es gibt also eine ganze Reihe von Eigentümlichkeiten, an denen künstliche Steine als solche erkannt werden können; allerdings kommt es in manchen Fällen auf die Geschicklichkeit des Beobachters an, die einzelnen Beobachtungen in geeigneter Weise zu verbinden und daraus eine Entscheidung zu treffen. Wenn schon die mikroskopische Unterscheidung eine Unterscheidung in fast allen Fällen ermöglichst, so bietet sich uns in dem Studium der Färbungen der Edelsteine, der Verfärbungen und Lumineszenzerscheinungen durch verschiedene Strahlenarten, wie schon hervorgehoben ein weiteres und sehr ausgedehntes Feld von Möglichkeiten dar, nach Unterscheidungsmerkmalen künstlicher und natürlicher Steine zu suchen. Über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete und über deren Weiterentwicklung soll der folgende Abschnitt handeln.

b) Die Färbungen der künstlichen und natürlichen Edelsteine; Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen unter der Einwirkung von Radium-, Röntgen-, Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen.

Die Frage der Färbungen der Mineralien und darunter der Edelsteine erschöpfend zu behandeln, würde allein den Raum eines großen Buches füllen, soviel Literatur und Einzeluntersuchungen sind darüber vorhanden. Wir wollen hier nur ganz kurz die Ansichten über die Farben der Korundvarietäten wiedergeben. Es können die Färbungen nach C. Doelter (Sitzungungsber. der Wiener Akademie 1911, Abt. I, 120, 91) entweder idiochromatisch, im Mineral selbst gelegen sein, oder zweitens durch Aufnahme von Bestandteilen in fester Lösung entstanden sein oder drittens durch Radium- und andere Strahlen nachträglich bewirkt worden sein.

Der Rubin verdankt seine Farbe wohl einer Beimengung von Chromoxyd, Cr₂O₃, das mit der Tonerde isomorph ist und fiele daher unter die zweite Gruppe; die Stabilität der Färbung ist sehr groß und es ist diese Ansicht durch die künstliche Rotfärbung des Korundes durch Chromoxyd sehr unterstützt worden. Allerdings scheinen manche Naturrubine noch ein zweites Färbemittel neben Chromoxyd zu besitzen, welches ihnen einen bläulichvioletten Stich gibt. Diese Rubine erweisen sich als weniger stabil gefärbt, doch ist nur dieses zweite Färbemittel das unstabile.

Der blaue Saphir zeigt ein wechselndes Verhalten, die dunklen sind sehr stabil, sie enthalten wohl ein isomorphes Färbemittel, die übrigen haben nach C. Doelter (Radium und die Farben, 72) "ein labiles, wahrscheinlich kolloides Färbemittel, über dessen Natur wir im unklaren sind, welches vielleicht auch eine Chromverbindung sein kann, wie das Verhalten der Chromalaunlösung und des kolloiden Chromoxydes zeigt; aber auch an kolloide Tonerde, die bläulich ist, könnte man denken oder an kolloides Aluminium". Die Kunstprodukte werden durch Fe2O3 · FeO und TiO2 (Eisenoxydoxydul und Titandioxyd) gefärbt, Frémy und andere Experimentatoren hatten bei ihren Versuchen neben roten Kristallen manchmal auch blaue erhalten und nahmen als färbendes Agens ein Chromoxyd von verschiedener (niederer?) Oxydationsstufe an. Es kommen auch in der Natur rot und blau gefärbte Partien manchmal in demselben Steine vor. In dieser Hinsicht sind die Versuche von Woehler und K.v. Kraatz-Koschlau bemerkenswert, welche sich bei ihren Untersuchungen über die natürliche Färbung der Mineralien auch mit den Färbemitteln der künstlichen Rubine und Saphire beschäftigten und zu dem Schlusse kamen,

daß Chrom in Form verschiedener Oxyde verschiedene Färbungen, rot, blau, violett, grün, gelb hervorzubringen vermag. Sie verwendeten als färbenden Zusatz Kaliumbichromat und erhielten alle Farbentöne bei einem Versuch nebeneinander (Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1899, 18, 457).

Nach diesen Versuchen könnten also auch die anderen, die gelben, grünen, violetten Varietäten ihre Färbung verschiedenen Chromoxyden verdanken. Die gelben, grünlichen Varietäten besitzen nach den Untersuchungen von C. Doelter und A. Bordas wohl dasselbe Färbemittel wie die blauen, ja Bordas ist geneigt, allen Korundvarietäten dasselbe Färbemittel zuzuschreiben und nur die Radiumstrahlen und zwar die γ -Strahlen als das verfärbende Agens anzunehmen.

Eine einwandfreie Lösung der Frage nach dem Färbemittel der Edelsteine stößt auf große Schwierigkeiten, weil das Färbemittel in so geringen Mengen vorhanden ist, daß es vielfach nur spektral-analytisch nachweisbar ist, wobei sich dann wieder die Verunreinigungen recht unangenehm bemerkbar machen. Es können nur indirekte Methoden zur Lösung herangezogen werden, darunter hat die Synthese keine Beweiskraft, wie vergleichende Versuche beweisen. Die meiste Aussicht bieten Parallelversuche mit gleichgefärbten Substanzen von unbekanntem und bekanntem Färbemittel, wie sie C. Doelter vorgeschlagen hat.

Die eingehendsten Untersuchungen über diese Fragen in dieser Hinsicht rühren von C. Doelter her, der Edelsteine mit Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen behandelt hat, weiter auch eine große Anzahl von Versuchen angestellt hat, bei welchen die verschiedenen Steine in Gasen erhitzt wurden. Bezüglich der Ergebnisse muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden, da diese in erster Linie nur natürliche Minerale betreffen. (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1896 II, 87, 1897 I, 256, Naturwissenschaftl. Rundschau 1896, 11, 727, Edelsteinkunde Leipzig 1893, Sitzungsberichte der Wiener Akademie Abt. I 1908, 819 bis 844, 1275 bis 1325, 1911, 73 bis 92, Centralblatt f. Min. usw. 1911, 753, Tschermaks Min. Petr. Mitt. 1909, 28, Das Radium und die Farben, Dresden 1912.)

Es wird in der Folge nötig sein, die Doelterschen Methoden auch auf künstliche Edelsteine auszudehnen und namentlich stets Parallelversuche mit künstlichem und natürlichem Material anzustellen, soweit diese Versuche nicht schon von C. Doelter selbst ausgeführt wurden. Die Versuche C. Doelters hatten zumeist zum Hauptzweck, bleibende oder vorübergehende Farbenänderung unter dem Einfluß verschiedener Strahlenarten, unter dem Einfluß verschiedener Gase und hoher Temperatur usw. zu studieren und auf diese Weise Klarheit über die färbenden Substanzen zu erhalten. Namentlich hat C. Doelter auch die Einwirkung mehrerer Faktoren hintereinander auf dasselbe Material studiert und ist zu sehr interessanten Ergebnissen gelangt. Da diese Versuche vielfach zu einer Zeit ausgeführt wurden, zu der die meisten oder wenigstens einzelne der künstlichen Edelsteine noch nicht darstellbar waren, konnte nicht das künstliche Material durchweg mit geprüft werden. Soweit dies geschehen ist, werden weiter unten die Ergebnisse aufgeführt werden.

Eine weitere Art der Untersuchung besteht darin, das Fluoreszenzund Phosphoreszenzlicht, das bei gewissen Bestrahlungsversuchen zu beobachten ist, zu untersuchen. Und zwar begnügt man sich nicht damit, die Wellenlängen des Phosphoreszenz- oder Fluoreszenzlichtes anzugeben, sondern das durch verschiedene Ursachen erregte Lumineszenzlicht wird auf seinen Polarisationsgrad geprüft. Als Erreger von Lumineszenzerscheinungen¹) kommen in Betracht:

¹⁾ Unter Lumineszenz wird die Erscheinung verstanden, daß manche Körper auf Grund verschiedener äußerer Umstände Licht aussenden, ohne auf ihre Glühtemperatur gebracht werden zu müssen. Je nach der Dauer der Lichtemission unterscheidet man gewöhnlich Phosphoreszenz und Fluoreszenz und versteht unter Phosphoreszenz eine Lichtemission, die länger andauert, als die erregende Ursache, unter Fluoreszenz dagegen eine Lichtemission, die nur so lange andauert wie die äußere Ursache. Der Unterschied zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz ist jedoch nur ein quantitativer, es lassen sich fluoreszierende Körper durch Temperaturänderung in phosphoreszierende umwandeln und umgekehrt. Die Phosphoreszenz entzieht sich häufig nur der Beobachtung, weil das Auge des Beobachters sie nicht wahrzunehmen vermag.

Als die Ursachen der Lumineszenzerscheinungen betrachtet man heute die verschiedenen, in den einzelnen Stoffen enthaltenen Verunreinigungen.

- b) Die Färbungen der künstlichen und natürlichen Edelsteine.
- 1. das Licht Photolumineszenz
- 2. Kathodenstrahlen Kathodolumineszenz
- 3. Erwärmen Thermolumineszenz
- 4. elektrische Entladungen Elektrolumineszenz
- 5. Zerbrechen und Zerreiben Tribolumineszenz.

Andere Arten von Lumineszenzerscheinungen kommen für uns nicht in Betracht; derartige Versuche sind noch nicht umfassend ausgeführt worden und in dieser Hinsicht ist noch sehr viel zu arbeiten.

Doch sind gerade diese Versuche die vielverheißendsten, weil sie es ermöglichen können, selbst ganz geringfügige Verschiedenheiten aufzudecken, welche sonst dem Beobachter entgehen könnten. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß doch gewisse Unterschiede zwischen dem Färbemittel künstlicher und natürlicher Steine vorhanden sind, wenigstens in der Quantität, die sich auf diese Weise finden lassen würden.

Die Literatur über diese Art von Untersuchungen ist außerordentlich groß, es würde viel zu weit führen, auch nur einen geringen Bruchteil zitieren zu wollen. Aus einer Fülle von Arbeiten, die zwar nicht immer künstliche Edelsteine behandeln, aber eine Menge Anregungen zu weiteren Beobachtungen namentlich auch an künstlichem Material bieten, seien Arbeiten unter anderen von Lecocq de Boisbaudran, H. Bequerel, J. Becquerel, Bordas, Brauns, Kunz und Baskerville, Verneuil Crookes, Berthelot, Lenard und Klatt, Miethe, Stokes, Sohnke, Simon, Hermann angeführt. Die Arbeiten C. Doelters auf diesem Gebiete sind schon eingehend aufgezählt worden, im folgenden wird von Untersuchungen von C. Doelter, R. Brauns, A. v. Loehr, E. Engelhardt, A. Pochettino, A. Miethe, J. Becquerel eingehender berichtet werden.

Gegenwärtig trifft Verf. dieses Vorbereitungen, um künstliche und natürliche Edelsteine im Ultramikroskop zu untersuchen, um eventuelle Unterschiede in der Verteilung des Färbemittels festzustellen. Leider kann über diese Versuche an dieser Stelle noch nichts mitgeteilt werden.

Es soll im folgenden über die schon vorliegenden Untersuchungen in großen Zügen berichtet werden. Da die erhaltenen Resultate bezüglich künstlicher Edelsteine noch nicht sehr umfangreich sind, kann darauf verzichtet werden, die Untersuchungsergebnisse nach den einzelnen Steinarten zu ordnen. Es soll dieser folgende kurze Abschnitt eine Übersicht über die hauptsächlichste und für uns wichtigste vorliegende Literatur sein, ohne daß aus den bereits durchgeführten Untersuchungen sich ganz allgemein für alle Fälle anwendbare Unterscheidungsmerkmale ergeben hätten. Das hat seinen Grund darin, daß zumeist keine Parallelversuche mit künstlichem Material durchgeführt wurden. Wo dies aber der Fall ist, (vergl. unten die Untersuchungen von A. Pochettino), hat sich ein Unterschied gezeigt. Es soll Aufgabe einer systematischen Untersuchung sein, die vorliegenden und hier mitgeteilten Versuchsergebnisse zu ergänzen und auf ihre praktische Verwendbarkeit zu überprüfen. Es sei also nochmals hervorgehoben, daß dieser Abschnitt lediglich von verschiedenen Autoren bereits erhaltene Ergebnisse bei verschiedenen Versuchsanordnungen enthält; es soll dadurch nur für folgende Untersuchnngen eine Übersicht gegeben werden. Zu diesem Zwecke wird auch über Arbeiten berichtet, welche nur natürliche Steine behandeln und nur indirekt für unsere Zwecke brauchbar sind.

In seiner "Edelsteinkunde" (92) berichtet C. Doelter über Versuche zur künstlichen Veränderung der Farben von Edelsteinen, welche dargetan haben, daß die Färbung wohl durch Metalloxyde bedingt ist, die reduziert und oxydiert werden und dadurch die Farben ändern können. Bei Erhitzung wirkt immer außer der Hitze noch ein anderer Faktor mit, solange man in verschiedenen Gasen oder in Luft arbeitet. Über Veranlassung C. Doelters hat in den letzten Jahren W. Hermann ähnliche Versuche wie C. Doelter durchgeführt, doch ist kein künstlich darstellbarer Edelstein behandelt worden. (Zeitschrift f. anorganische Chemie, 1908, 90, 369.)

Über die Durchlässigkeit der Korunde gegenüber Röntgenstrahlen teilte C. Doelter 1897 mit (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw. 1907. I, 256), daß sich für Saphir eine Durchlässigkeit 1:40-45 im Verhältnis zu Stanniol, für Rubin dagegen eine solche von 1:38-42 ergibt.

A. Miethe stellte im Jahre 1906 Versuche mit Radiumstrahlen an; er verwendete 60 mg Radiumbromid sowie sehr stark radioaktives Baryumbromid, also mittelstarke Präparate und erzielte durch 14-tägige Bestrahlung eines hellblauen Saphirs von Ceylon eine dunkle Gelbfärbung desselben. "Durch Erhitzen auf jene Temperatur, bei der die hellblaue Farbe ceylonischer Saphire verschwindet, wird der Stein farblos", dann "bläulich, dann wieder farblos und schließlich hellgelb". Sowohl diese Farbe, wie die dunkelgoldgelbe nach der Bestrahlung ist sehr stabil. Dagegen zeigten zahlreiche dunkle Saphire von Siam, Australien, Kaschmir, Iserwiese sowie aus Colorado keine Verfärbung. Rubin aus Birma zeigt keine Veränderung; bei 250° tritt eine schwache Lumineszenz auf. Künstliche Rubine verschiedener Herkunft zeigen keine Veränderung, abgesehen von einem Frémyschen Rubin, der eine etwas violette Farbe erhielt. Dunkler Rubin von Siam zeigte keine Änderung. Grüner Korund von Ceylon zeigte schwache Trübung, violetter Korund von Ceylon veränderte seine Farbe in ein schmutziges Graublau. (Annal. d. Physik., IV. Folge, 19, 633.)

Das Spektrum des Rubins wurde von A. Miethe eingehend untersucht (Ber. d. deutschen physikal. Gesellschaft, 1907, 5, 715 ff.). Es zeigte sich, daß der von H. W. Vogel angegebene verwaschene Absorptionsstreifen in Gelbgrün und Grün bei den rotgefärbten Korunden, und zwar den künstlichen und den natürlichen bereits in dünnen Tafeln von einer Anzahl schwacher Absorptionsstreifen bei 6960, 6940, 6690, 6600, 4760, 4750, 4670 und 4510 begleitet wird. Die Streifen 6960 und 6940 besitzen eine Breite von nur 0.4 µµ, an ihrer Stelle liegen genau zwei Linien des Fluoreszenzspektrums. Beide sind für den Rubin charakteristisch und fehlen den anders gefärbten Korunden (nach dem Referate von M. Schwarzmann im Neuen Jahrb. f. Min. 1908, I, 296).

F. Bordas (Compt. rend., 1907, 145) erzielte durch Radiumstrahlung ebenso wie Miethe eine Gelbfärbung von farblosem Korund und

das gleiche Resultat erhielt er bei der Anwendung von Röntgenstrahlen, so daß er daraus schloß, daß die Wirkung bei der Radiumbestrahlung von den γ -Strahlen herrühre. Später zeigte er, daß die β - und α -Strahlen keine Einwirkung hervorbringen können. Künstliche Steine scheinen sich wie die natürlichen zu verhalten.

Die Resultate, die er bezüglich der Farbenänderung mitteilte, sind sehr merkwürdig und weichen vielfach von denen anderer Beobachter ab. Nach Bordas gelingt nämlich nicht nur die Gelbfärbung des weißen Saphirs, sowie die Gelbfärbung von blauem Saphir über grünliche Töne, sondern es soll sich auch roter Rubin unter dem Einfluß der Radiumstrahlen verfärben, und zwar soll er violett, dann blau, dann grün und schließlich gelb werden. Diese Farbenveränderung von Rubinen steht in Widerspruch mit den Beobachtungen von Miethe und Doelter und ist sonst von niemandem beschrieben worden.

Nach Bordas ist das Färbemittel aller Varietäten das gleiche, was, ist unbekannt, vielleicht Chrom; die Verfärbung wird nicht durch eine chemische Reaktion bewirkt, weil sie auch bei einer Temperatur von etwa -200° (in flüssigem Stickstoff) eintrat; bei dieser Temperatur sind chemische Reaktionen ungefähr gleich null, Kalium, welches zum Beispiel in flüssigen Sauerstoff getaucht wird, oxydiert sich nicht, es ist also die Radiumverfärbung keine Oxydationserscheinung.

Ein möglichst farbloser Tropfen wurde nach Bordas bei Bestrahlung mit Radiumstrahlen blaß rötlich, wohl infolge der feinsten Beimengungen von Chromoxyd, die aus der Luft des Laboratoriums in das Produkt gelangt waren.

F. Bordas berichtete 1908 (Compt. rend. 146, 21) über neue Versuche. Die künstlich (durch Radiumbestrahlung) oder natürlich gelb gefärbten Korunde wurden durch vierstündiges Erhitzen auf 300° vollkommen entfärbt. Bei blauen Saphiren entsteht durch Kombination der durch die Radiumstrahlung neu auftretenden Gelbfärbung mit der ursprünglichen Blaufärbung eine grüne Farbe und F. Bordas meint, daß alle in der Natur vorkommenden grünen Korunde ihre grüne Färbung Radiumstrahlen ver-

danken und glaubt, daß sich die Radiumbestrahlung, kombiniert mit einer darauffolgenden Erwärmung, bei der eine eventuell zu stark hervorgetretene Änderung durch Radiumstrahlen wieder durch Erhitzung kompensiert werden könnte, bei der künstlichen Farbenverbesserung verwenden ließe.

In den letzten Jahren hat C. Doelter (1908 bis 1912) eine große Reihe von Versuchen mit Radium-, Röntgen- Kathoden- und ultravioletten Strahlen durchgeführt, von denen die für uns bemerkenswerten Ergebnisse etwa folgende sind:

Rubin: Bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zeigte Rubin vom Ural tiefdunkelrotes Phosphoreszenzlicht, welches im starken Vakuum etwas mehr dunkelrotgelb wird. Kunstrubin ist im Phosphoreszenzlicht mehr gelblichrot, im starken Vakuum wird er mehr gelb; er leuchtet mehr nach. Ähnlich verhielt sich auch ein Rubin von Ceylon. Eine dauernde Farbenveränderung trat nicht ein.

Beide, Kunstrubin und Naturrubin werden bei Erhitzung im Sauerstoffstrom braun und im Wasserstoffstrom bei 500° grau, nehmen aber beim Erkalten ihre frühere Farbe an.

Rubin, der einen violetten Stich zeigte, wurde nach 15 stündiger Bestrahlung mit Röntgenstrahlen reiner rot. Künstlicher Rubin wurde nicht geprüft.

Rubin mit einem etwas violetten Stich verliert unter dem Einfluß der Radiumstrahlen diesen und wird rein rot.

In Radiumstrahlen zeigte reinroter künstlicher Rubin keine Veränderung.

Frémyscher Rubin wird im Stickstoffstrom heller.

Im Kohlensäurestrom blieb Rubin, Saphir von der Iserwiese unverändert bei einer Temperatur von 350 bis 420 $^{\circ}$.

Blauer Saphir: Heller Saphir von Ceylon wurde unter der Einwirkung von Radiumstrahlen stark bräunlichgelb, dunkelblauer Saphir von Ceylon braungelb. Die Einwirkung dauerte 15 Tage, verwendet wurde Radiumbromid.

Der durch Radiumstrahlen gelb gewordene Saphir von Ceylon wurde beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf 260° wieder bläulich wie vorher.

Manche Saphire von Ceylon, die von der Iserwiese in Böhmen zeigen mit Röntgen-, wie mit Radiumstrahlen nur sehr schwache oder gar keine Veränderungen.

Dunkler Saphir von der Iserwiese, der auch mit Radiumstrahlen dunkler geworden war, ergab auch bei der Behandlung mit Kathodenstrahlen ein tieferes Blau.

Durch Radiumstrahlung veränderter Saphir wird wieder blau, wenn man ihn dem Bogenlichte aussetzt.

In Ergänzung der Versuche von Miethe zeigten Doelters Versuche, daß auch Ceylonsaphire, wie die von der Iserwiese bei der Bestrahlung mit Radium unverändert blau bleiben können. Die Ansicht von Bordas, daß alle blauen Saphire gelb werden, ist demnach nicht zutreffend. Es scheinen die dunklen, schwarzblaugefärbten Saphire noch ein zweites Färbemittel zu besitzen.

Blauer Saphir wurde bei Behandlung mit Kathodenstrahlen blaugrünlich mit gelben Flecken. (Diese Färbung findet man oft bei australischen Saphiren, wie auch bei der Behandlung blauer Saphire mit Radiumstrahlen die Farbe oft sohin geändert wird, daß die Steine gelblichgrün oder bläulichgrün werden und australischen Saphiren ähneln. Es ist leicht möglich, daß die australischen Saphire ihre Farbennuancen solchen Einwirkungen verdanken.) Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen seien Bemerkungen angeführt, die R. Brauns über australische Saphire und ihre eigentümliche Färbung machte. (Centralblatt f. Min. usw. 1905, 588.) Sie unterscheiden sich von dem indischen Saphir und von dem Ceyloner Saphir hauptsächlich durch Farbe und Dichroismus. Der australische Saphir ist "sehr selten rein blau, meist blaugrün oder olivengrün und der blaugrüne ist so stark dichroitisch, daß unregelmäßige Bruchstücke bald blau, bald grün erscheinen. In der dichroskopischen Lupe erscheint von den blaugrünen Kristallen das Bild des ordentlichen Strahls je nach der Dicke des Kristalls tief dunkelblau, indigoblau oder hellblau, das des außerordentlichen Strahls satt smaragdgrün in dicken, gelblichgrün in dünneren Kristallen. Die olivengrünen Kristalle sind kaum merklich dichroitisch." Häufig treten blaugrüne und olivengrüne schmale und breitere zur Basis parallel verlaufende Schichten auf, außerdem sind auf der Basis sechsseitige durch Zonenstruktur bedingte Zeichnungen zu sehen. Es wechseln hier bläuliche und bronzefarbige Schichten miteinander ab. Selten ist die Basis völlig bronzefarbig und schillernd wie Bronzit. Schließlich ist auch noch echter Sternsaphir anzutreffen.

Ein Saphir von Miask, blaugrün, war durch Radiumstrahlen gelbgrün geworden, auch etwas heller.

Zwei Bruchstücke von blauschwarzem Saphir vom Ilmengebirge im Ural waren durch Radium nur wenig verändert, obgleich die meisten Uraler Saphire gelb werden. Ebenso waren zwei Stücke dunkler Saphir von Ashville (Nordamerika) nur sehr wenig verändert worden.

Ein Saphir von Montana, grünblau, war etwas mehr verändert worden, er wurde gelblichgrün.

Es verhalten sich also die Saphire sehr verschieden, es scheint weniger der Fundort, als vielmehr die Intensität der Farbe von Wichtigkeit zu sein.

Das Kathodo-Phosphoreszenzlicht von künstlichem blauen Saphir war im schwächeren Vakuum blaßblau und ziemlich stark, im starken Vakuum war die Farbe mehr blauviolett.

Durch Bestrahlung mit einem Radiumpräparat wurde der künstliche Saphir etwas violett und zeigte nicht den bei natürlichen Saphiren so häufigen Übergang in gelb.

Während es bei Rubin sehr wahrscheinlich ist, daß Chrom sein wichtigstes Färbemittel liefert (daneben dürfte auch Eisen mitbeteiligt sein), ist das Färbemittel des Saphirs unbekannt. Chromgrün geht durch Radium in Braungelb über, was vielleicht darauf hinweist, daß das Chrom an der Farbe mitbeteiligt ist, aber das Verhalten der Saphire beim Erhitzen deutet wieder nicht auf Chrom. Vielleicht sind mehrere Färbemittel beteiligt.

Weißer Saphir: Weißer Saphir wird bei Bestrahlung mit Radium gelb, ebenso durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Zum Vergleiche wurden künstliche weiße Saphire und möglichst reine eisenfreie und manganfreie Tonerde mit Radiumstrahlen behandelt. Nach zweimonatiger Bestrahlung hatte der künstliche weiße Saphir einen Stich ins gelbliche bekommen, während natürliche weiße Saphire stark gelb werden (bis braungelb). Weder das Kunstprodukt, noch die reine Tonerde zeigte Phosphoreszenz mit Radium. Es ist also Phosphoreszenz wie Farbenänderung durch Beimengungen bedingt.

Mit Kathodenstrahlen wird weißer Saphir gelbgrau.

Das Kathodo-Phosphoreszenzlicht ist bei weißem Saphir rotviolett, bei hellerem blauen Saphir bläulich bis grünlichblau, bei dunklem Saphir ist es sehr schwach und seine Farbe ist dunkelblau.

Sehr interessant sind die Ergebnisse, die durch Behandlung von durch Radium verfärbten Steinen mit ultraviolettem Lichte erzielt wurden.

Natürlicher Rubin, der durch Radiumstrahlen reinrot geworden war, erhielt seinen bläulichen Stich wieder; künstlicher Rubin von Frémy blieb sowohl mit Radium als auch nachher mit ultraviolettem Lichte unverändert.

Ein blauer Saphir von Ceylon war durch Radium gelb geworden und wurde nach einer Stunde Bogenlichtbestrahlung gelbgrün, nach weiteren sechs Stunden blaugrün, aber heller. Ein Bruchstück dieses Saphirs wird durch Erhitzen unter Luftzutritt sehr blaß, fast farblos.

Violetter Saphir von Miask war durch Radium graubraun geworden, nach 32 stündiger Bestrahlung durch Bogenlicht wurde er wieder violettgrau, ohne jedoch seine ursprüngliche Farbe ganz wiederzuerhalten.

Die Versuche C. Doelters mit Radiumstrahlen und verschiedenen anderen Faktoren haben eine übersichtliche Darstellung in der Arbeit im 117.Bd.1304 der Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien gefunden und ich greife aus einer daselbst gegebenen Tabelle die für uns wichtigen Ergebnisse bei der Bestrahlung von Saphir und Rubin heraus.

b) Die Färbungen der künstlichen und natürlichen Edelsteine.

XIII	Fär- bung durch Er- hitzen inStick- stoff	unver- ändert	1	1	1	1	1
XII	Färbung durch Erhitzen in reduzieren- den Gasen	unver- ändert	I	farblos	1	1	1
XI	Färbung durch Erhitzen in	unver- ändert	fast unver- ändert	farblos	Spur heller blau	heller	farblos
X	Eärbung Färbung durch Radium bei Radium bei Gegenwart Gegenwart einer Stickstoff- Sauerstoff- atmosphäre atmosphäre	1	, 1	gelblich	Ī	violett- braun	mehr blau
IX	Eärbung Härbung durch Radium bei Radium bei Regenwart Gegenwart einer Etickstoffe. Sauerstoffatmosphäre atmosphäre	T	1	bräunlich- gelb	violett- blau	F	1
VIII	Färbung durch Radium nach Entfärben durch Erhitzen	unver- ändert	I	braungelb	1	1	1
VII	Färbung durch Glühen in Stickstoff nach Radium	ĺ	1	bläulich	Ī	Ĭ	ı
VI	Färbung durch Er- hitzen in Sauerstoff nach Radium	unver- ändert	heller	farblos	hellblau	hellviolett	ĺ
>	Färbung durch ultra- violette Strahlen nach Radium	blutrot rein rot unver- Spur mehr ändert violett	mehr violett	hellblau	unver- ändert	bräunlich- violett	mehr blau
VI	Fär- bung durch Rönt- gen- strahlen	unver- ändert	mehr	gelb- grün	unver- ändert	1	1
Ш	Fär- bung durch Radium	rein rot	mehr	gelb- braun	blau	braun	mehr grün
II	Ur- sprüng- liche Farbe	blutrot	violett	blau	tiefdun- kelblau	braun- violett	blau~ grün
	Name des Minerals	Rubin	Violett- rubin	Saphir	Saphir	Saphir	Saphir

Die Photolumineszenz im ultravioletten Lichte ist von A. v. Loehr (Tschermaks Min. Petr. Mitt. 31, 35) und von E. Engelhardt (Jena 1912, Dissertation) studiert worden. Nach A. v. Loehr verhalten sich künstliche Rubine und verschieden gefärbte Saphire wie natürliche. Der alexandritartige Kunstsaphir (von A. v. Loehr "synthetischer [Korund] Pseudoalexandrit" genannt), fluoresziert schwefelgelb, während die natürlichen Alexandrite dunkelrot leuchten, E. Engelhardt fand keinen Unterschied zwischen natürlichem und künstlichem Rubin. "Rubin zeigt ein ausgezeichnet diskontinuierliches Lumineszenzspektrum, das aus vier durch dunkle Zwischenräume getrennten Teilen besteht. Es ist von J. Becquerel genau untersucht worden (Annal. chim. et phys. Bd. 57). Die vier schmalen Lumineszenzbanden liegen nach dessen Angaben zwischen 589 und 719µµ." Bei Rubin von Ostindien beobachtete E. Engelhardt ein tiefrotes Fluoreszenzlicht, bei Rubin von Ceylon dagegen merkwürdigerweise ein gelbes Fluoreszenzlicht, wie bei Saphir von Ceylon.

Tiefgelber künstlicher Korund verlor nach einer Beobachtung von B. Ježek (Příroda Brünn 8, 233) in 8 Monaten durch die Einwirkung des Tageslichts (wohl unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen) seine Farbe vollständig.

A. Pochettino hat in der letzten Zeit (Groths Zeitschrift f. Kristallographie 1913, 51, 113) eingehende Untersuchungen über die Lumineszenzerscheinungen der Kristalle ausgeführt und zwar im besonderen die Kathodenstrahlen als Lumineszenzerreger benützt. Die Kristalle wurden in einer geeigneten Vakuumröhre auf einem Glasstöpsel, der das der Kathode gegenüberliegende Ende der Röhre verschloß, so befestigt, daß der Reihe nach verschiedene Kristallflächen von den Kathodenstrahlen getroffen werden konnten. Das durch eine seitlich eingesetzte planparallele Platte austretende Lumineszenzlicht wurde mittels eines entsprechend modifizierten Polarisations-Spektrophotometers auf seinen Polarisationsgrad und auf seine Beschaffenheit untersucht. Dabei fand nun A. Pochettino bei der Prüfung der künstlichen Korunde der Deutschen Edelsteingesellschaft folgendes: "Wenn ein Nachleuchten nach Aufhören der Erregung

vorhanden ist, so dauert dasselbe bei den natürlichen Kristallen im allgemeinen länger an als bei den synthetischen. Beim synthetischen Korund tritt sehr deutlich die Wichtigkeit der fremden Substanz und des Einflusses hervor, den die Eigenschaften des Minerals auf deren Lichtemission ausüben. Synthetischer mit Chromoxyd gefärbter Rubin emittiert die identische Lumineszenz wie der natürliche; die blauen und violetten synthetischen Saphire, die nach Brauns und v. Löhr mit Eisen- und Titandioxyd gefärbt sind, zeigen dagegen Dichroismus, indem das durch den Analysator beobachtete Lumineszenzlicht je nach der Hauptschnittstellung hellavendelblau oder blauviolett erscheint." Darin liegt ein wichtiger Unterschied gegenüber den natürlichen Saphiren. Wir haben also in dem Studium der Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen ein Unterscheidungsmittel an der Hand, das noch sehr entwicklungsfähig und eines genauen Ausbaues würdig ist.

So sehr dieses Studium geeignet ist, geringfügige Verschiedenheiten aufzudecken, ebensosehr muß aber vor einer Überschätzung derartiger Untersuchungsmethoden gewarnt werden. Namentlich eignen sich diese Methoden nicht für die Allgemeinheit, weil einmal die Apparatur zu kompliziert ist, der sorgfältigsten Behandlung in allen Teilen bedarf, um nicht Anlaß zu Störungen zu geben, hauptsächlich aber, weil die Ergebnisse häufig so subtiler Natur sind, daß viel Übung und namentlich stetes Beobachten von reichem Vergleichsmaterial die notwendige Voraussetzung zu einer richtigen Deutung der beobachteten Erscheinungen sind. Die Erfahrung kann bei diesen Methoden durch nichts ersetzt werden. Deshalb ist vor einer zu lauten Anpreisung dieser Methoden für allgemein praktische Zwecke eindringlich zu warnen, weil für eine allgemeine Verwendung die Gefahr eines Fehlschlusses zu groß ist.

IV. Der Einfluß der Kunststeine auf den Preis und Absatz der Natursteine. Die Handelsbezeichnung der Kunststeine. Exportder Kunststeine nach Indien (Ceylon).

Beim Auftauchen der künstlichen Edelsteine auf dem Markte wurde allgemein die Befürchtung geäußert, es würden nunmehr die Natursteine bedeutend entwertet werden und es sollte daher jeder Juwelier so rasch wie möglich und mit möglichst kleinem Schaden sein Lager an Farbsteinen, die künstlich darstellbar seien, abstoßen. Diese Befürchtungen haben sich nun nicht so erfüllt, wie man glaubte. Es mag wohl vorkommen, daß ängstliche Personen sich nicht mehr trauen, einen Rubin zu kaufen, weil er künstlich sein könnte, aber das liegt vielfach daran, daß im Publikum die Meinung verbreitet ist, es sei nicht mehr möglich, den künstlichen Stein vom natürlichen zu unterscheiden und es sei der Juwelier selbst nicht mehr imstande, sich vor Täuschungen und Irreführungen zu bewahren. Wir haben oben gesehen, daß es Unterschiede gibt, die der Juwelier selbst nachweisen wird, oder die bei der Prüfung in einer "Untersuchungsstelle" gefunden werden. Solange nun das Publikum in dieser irrtümlichen Meinung belassen wird, solange man nicht für die Aufklärung des Publikums in dieser Hinsicht Sorge trägt, wird es sich nicht vermeiden lassen, daß hin und wieder ein Kauf aus diesem Grunde nicht abgeschlossen wird. Dieser Ubelstand tritt deshalb deutlicher hervor, weil von Seiten gewisser Gesellschaften, welche sich mit Handel mit künstlichen Schmucksteinen befassen, ganz maßlose Reklame- und Sensationsnachrichten verbreitet werden, welche allerdings geeignet sind, im Publikum Unsicherheit hervorzurufen. Doch läßt sich das Publikum vielfach nicht in dem Maße beeinflussen, als es von diesen Gesellschaften gewünscht würde. Derartige Artikel gehen gewöhnlich unter Namen, wie "Preissturz auf dem Juwelenmarkte!" oder "Juwelen jetzt für jeden erschwinglich!" und ähnlichem und finden wohl in den Fachblättern Erwiderung, dagegen vermag sich das Publikum nur sehr selten darüber zu orientieren, inwieweit die in diesen Artikeln gemachten Angaben glaubhaft sind.

Diese Befürchtungen sind wiederholt auch damit begründet und unterstützt worden, daß beispielsweise "Kunstrubine" in Leihhäusern nicht mehr belehnt werden. Das geschieht jedoch nur deshalb, weil die Schätzmeister in den Leihhäusern vielfach nicht die Möglichkeit haben, die Kunstrubine rasch und sicher zu erkennen und weil es natürlich nicht vorkommen darf, daß Kunststeine mit hohen Beträgen belehnt werden. Der Rubin selbst hat noch seinen hohen Wert.

Es hat auch nicht an Behauptungen gefehlt, daß die künstlichen Steine die natürlichen Steine an Schönheit übertreffen und es deshalb ratsamer sei, künstliche Steine zu kaufen. Daß dem nicht so ist, haben wir bereits vielfach gesehen. Es ist ja auch nicht zu verwundern, daß der Naturstein immer seinen Rang vor dem Kunststeine behaupten wird, denn der Naturstein ist eine seltene Naturschöpfung, der ganz bestimmte nur ihm zukommende Eigenheiten besitzt und deshalb immer ein individueller Stein ist, der nie durch einen massenhaft erzeugten Fabriksartikel wird ersetzt werden können. Es hat der Naturstein seinen "Schmelz" und seine "Seide", die dem Kunststein immer fehlen werden.

In der Tat sind die Preise der Natursteine eher in die Höhe gegangen als gefallen; es hat heute ein Rubin noch den gleichen hohen Wert wie früher und noch stärker zeigt sich das beim Saphir. Seit dem Auftauchen der künstlichen Saphire, hatte man geglaubt, würden die Natursaphire schwerer verkäuflich und dadurch entwertet sein. Dem ist jedoch nicht so, es hat im Gegenteil unter dem Einfluß der Mode der Absatz von natürlichen Saphiren zugenommen, so daß also sich die Mode als viel mächtiger erwies als der Einfluß, den man den künstlichen Edelsteinen zuschreiben wollte. Ebenso ist die Nachfrage nach guten echten Rubinen

groß, sodaß also sich kein Einfluß auf den Absatz der einigermaßen besseren Qualitäten der Farbsteine bemerkbar macht. Dann kommen auch die Kunststeine für ein ganz anderes Publikum in Betracht; in erster Linie werden jene Kreise Kunststeine kaufen, die früher vom Kaufe von Edelsteinen wegen ihrer hohen Preise ganz absehen mußten. In diesen Kreisen sind die Kunststeine berufen, jene wertlosen Imitationen zu verdrängen, die heute noch und namentlich früher so verbreitet waren. In dieser Hinsicht sind die Kunststeine freudig zu begrüßen. Durch den Absatz der Kunststeine als solche in jenen Kreisen, die früher überhaupt keine Edelsteine kauften, wird also dem Edelsteinhandel kein Schaden zugefügt; ebenso kann die Verwendung der Kunststeine zu technischen Zwecken den Preis und den Absatz der Natursteine nicht beeinflussen.

Die Produktion an künstlichen Edelsteinen ist gegenwärtig ziemlich hoch; so sollen von der deutschen Edelsteingesellschaft täglich bis zu 4000 Karat erzeugt werden können, die französischen Fabriken sollen das Doppelte, bis zu 10000 Karat täglich liefern können. Nach anderen Angaben sollen in Paris allein jährlich gegen 5 Millionen Karat, das ist ungefähr 1000 kg, Kunstrubine erzeugt werden. Ein Schmelztropfen von ungefähr 20 bis 50 Karat wird in 2 bis 4 Stunden hergestellt (nach Angaben von R. Brauns). Die große Produktion äußert sich in den niedrigen Preisen, die gegenwärtig für Kunststeine bezahlt werden, es kostet das Karat Rohmaterial etwa 10 Pfennige, je nach Qualität. Das Karat geschliffener Steine wird beispielsweise von der "Synthetischen Edelstein-Vertriebsgesellschaft m. b. H. in Pforzheim" zu folgenden Preisen verkauft:

Kunstrubine									. 6	5-8	Mark
Kunstsaphire										8	**
Künstlicher,	,Pu	rpı	urs	apł	ir"				٠.	12	**
"	Saj	phi	r, 2	we	eifa	rbi	g"			15	**
	A 1	evs	nd	rit	or	ien	tal:	iscl	(1)	15	

¹⁾ Soll "alexandritartiger Kunstsaphir" heißen.

Die Preise sind einer Liste vom Frühjahr 1913 entnommen. Nach Angaben von R. Brauns (Handb. d. Naturw., 8. Bd., 969) stellt sich im Kleinhandel das Karat geschliffener Steine auf 1,20 bis 3 Mark für Kunstrubin, 5 bis 8 Mark für blauen Kunstsaphir, 2 bis 4 Mark für weißen Kunstsaphir, 2 bis 5 Mark für gelben Kunstsaphir, 8 bis 12 Mark für den alexandritartigen Kunstsaphir.

In Wien verschliffene Steine (größtenteils aus französischem Material hergestellt) werden mit ungefähr 2 bis 5 Kronen pro Karat für Rubin, 4 bis 6 Kronen pro Karat für weißen Saphir, Rosarubin, etwa 7 bis 10 Kronen für gelben, blauen Saphir verkauft. Der alexandritartige Kunstsaphir erzielt etwas höhere Preise, doch wird er sehr wenig gekauft. Ebenso wird der gelbe Saphir wenig gekauft, hauptsächlich Rubin, Rosarubin, weißer und blauer Saphir. Die Preisunterschiede zwischen den Kunststeinen und den Natursteinen sind natürlich ganz enorme und es ist deshalb dringendst geboten, eine strenge und reinliche Scheidung beider Kategorien von Steinen durchzuführen. Naturgemäß muß sich das zunächst im Namen ausprägen und wir werden dadurch zu der Bezeichnungsfrage geführt.

Gerade diese Frage ist von der größten Wichtigkeit; denn es muß unter allen Umständen vermieden werden, daß ein Käufer, welcher ein Schmuckstück mit Natursteinen zu erwerben wünscht, etwa sich durch unklare Bezeichnungen der Kunststeine täuschen lasse und einen Kunststeinschmuck erwerbe. Darin liegt die Schädigung, die der Edelsteinhandel durch die Kunststeine erfahren kann; es kann durch unklare Bezeichnungen der Kunststeine den Natursteinen wider den Willen des Käufers Abbruch getan werden. Der ganze Widerstand vieler Juweliere gegen die Kunststeine richtet sich nicht gegen die Steine an sich, sondern nur gegen die Mißstände, die durch unklare Bezeichnung mit ihnen getrieben werden können.

Es wird von seiten der Erzeuger der künstlichen Edelsteine die Bezeichnung "synthetische Steine" vorgeschlagen, während die Juweliere und Edelsteinhändler zumeist für die Bezeichnung "Kunstrubin", "Kunstsaphir" eintreten. Bestände das interessierte Publikum ausschließlich aus

Chemikern und Mineralogen, so wäre ohne weiteres die Bezeichnung "synthetisch" anzunehmen. Nun haben aber gerade die wissenschaftlichen Kreise das geringste Interesse daran, wie die künstlichen Edelsteine im Handel benannt werden sollen, so daß der wissenschaftliche Standpunkt in dieser Frage ganz in den Hintergrund gerückt werden darf. Es sind also rein praktische Rücksichten, die bei der Lösung dieser Frage in Betracht zu ziehen sind. Es ist behauptet worden, das Wort "synthetisch" bedeute, daß das vorliegende Produkt auf künstliche Weise erzeugt worden ist und in seiner chemischen Zusammensetzung und seinen physikalischen Eigenschaften gleich ist mit den entsprechenden Naturprodukten.

Das Wort synthetisch besagt aber nur, daß das Produkt künstlich dargestellt worden sei, es bezeichnet nur die Entstehungsweise (im Gegensatz zu der Bildung in der Natur). Daß es "dieselbe chemische Zusammensetzung und die gleichen physikalischen Eigenschaften"habe, wie ein Naturprodukt, findet seinen Ausdruck einzig und allein darin, daß es mit dem Namen dieses Naturproduktes bezeichnet wird, davon ist aus dem Wort synthetisch nichts zu entnehmen. Die Bedeutung des Wortes "synthetisch" läßt sich am einfachsten ausdrücken durch "künstlich dargestellt", oder durch "künstlich" schlechtweg. Es ist auch in jenen Artikeln, die für die Bezeichnung "synthetisch" eintreten, die Rede von "künstlichem oder synthetischem Indigo", künstlichem oder synthetischem Kautschuk", womit offenbar dargetan wird, daß die Bezeichnungen künstlich und synthetisch für gleichwertig angesehen werden. Die Bezeichnung "synthetisch" wird durchaus nicht so allgemein verstanden, wie man annimmt, es finden sich selbst in den Fachblättern Artikel, in denen das Wort synthetisch anders aufgefaßt ist, als es eigentlich aufzufassen ist. Namentlich wird die Bezeichnung rekonstruiert oder reconstitué häufig mit synthetisch verwechselt, weiter gibt es auch "rubis scientifiques" im Handel. Aus diesem Grunde sollten auch die Erzeuger der künstlichen Edelsteine den Namen "synthetisch" aufgeben. Das Wort synthetisch wird fast immer erklärt werden müssen und wie oft wird es schlecht erklärt werden, wie oft wird es schlecht verstanden werden. Da soll man doch lieber gleich

jene Bezeichnung anwenden, die in der Erklärung des Wortes synthetisch immer wird zu finden sein müssen, daß es nämlich ein künstlich er Stein sei, der, weil er die gleiche Härte, Lichtbrechung, Glanz usw. wie der Naturstein habe, auch den Namen des Natursteines führen dürfe. Man soll also von Haus aus den Stein als künstlich bezeichnen und nicht erst über dem Umweg des vom breiten Publikum unverstandenen oder mißverstandenen Wortes "synthetisch". Künstlicher Rubin - künstlicher Saphir, diese Namen wird das Publikum viel rascher und leichter verstehen. Nun fragt es sich nur noch, was man zu tun hat, um zu vermeiden, daß das Wort "künstlich" etwa bei der Bezeichnung weggelassen werde. Da ergibt sich als Ausweg aus dieser Schwierigkeit mühelos die Bezeichnung Kunstrubin, Kunstsaphir usw.; wenn diese Worte sich einbürgern, kann nie ein Irrtum passieren, während das Wort künstlich schließlich doch aus Flüchtigkeit, oder weil es übersehen wird, weggelassen werden kann. Die Schreibweise Kunstrubin (nicht Kunst-Rubin!) vermag tatsächlich solche Flüchtigkeitsfehler hintanzuhalten. Das ist ja ganz richtig, daß schlechte Elemente auch aus einem "Kunstrubin" einen Rubin machen werden; aber das Wort synthetisch ist für solche Elemente ein Mantel, hinter dem sie sich im letzten Moment noch immer verschanzen können. Wird die Bezeichnung Kunstrubin usw. eingeführt, so ist diesen Leuten wenigstens ihr letzter Ausweg entzogen, daß sie nämlich durch eine falsche Definition des Wortes synthetisch sich zu helfen wissen.

Die Bezeichnung "Kunstrubin" ist auch wissenschaftlich ganz einwandfrei. So hat Professor Dr. C. Doelter vor mehreren Jahren schon vorgeschlagen, die Bezeichnungen Kunstrubin, Kunstsaphir für die synthetischen Edelsteine zu gebrauchen und verwendet in seinem großen Handbuch der Mineralchemie, in dem nur streng wissenschaftliche Grundsätze maßgebend sind, z. B. für synthetischen Anorthit die Bezeichnung Kunstanorthit.

Es ist aus den angeführten Gründen freudig zu begrüßen, daß sich zahlreiche Handelskammern für diese Bezeichnungen eingesetzt haben und ihnen allgemeine Geltung verschaffen wollen.

Nun erklären aber die Erzeuger der synthetischen Edelsteine, sie würden durch die Einführung der Namen "Kunstrubin, Kunstsaphir" usw. schwer geschädigt, weil dieser Bezeichnung der Begriff der Imitation, des Surrogates anhafte und verweisen diesbezüglich auf die Bezeichnungen Kunstseide, Kunstholz, Kunstleder usw., die allerdings auf Stoffe angewendet werden, die nicht Seide, Holz, Leder usw. sind. Es folgt aber daraus nur das eine, daß die Bezeichnungen Kunstseide, Kunstleder, Kunstholz zu Unrecht bestehen und ausgemerzt werden sollen, nicht aber folgt, daß man einen künstlichen Rubin nicht als Kunstrubin bezeichnen soll. Es ist deshalb sehr erfreulich, daß beispielsweise die Benennung "Kunstbutter" von manchen Handelskammern nicht zugelassen wurde, weil dieses Produkt eben keine Butter ist, und daß dafür die Bezeichnung Kunstspeisefett eingeführt wurde. Das Wort Kunstrubin ist ganz neu, es ist niemals eine minderwertige Imitation unter diesem Namen verkauft worden, es sind also auch Verwechslungen in dieser Hinsicht ausgeschlossen. Schlechte Elemente werden freilich versuchen, auch Glasimitationen als Kunstrubine zu verkaufen, aber sie würden sie auch als synthetische Rubine verkaufen.

Es sollen hier noch kurz einige Fragen erörtert werden, die oft auftauchen und eine verschiedene Beantwortung erfahren haben. Zunächst: Sind die Kunstrubine usw. Edelsteine oder nicht? Insofern durch diesen Namen zum Ausdruck gebracht werden soll, daß sie hohen Glanz, große Härte, starke Lichtbrechung, große Widerstandsfähigkeit, kurz solche Eigenschaften besitzen, welche die edle Beschaffenheit eines Steines ausmachen, gebührt ihnen diese Bezeichnung, wenn ihnen auch gewisse Eigenschaften fehlen, die die Naturprodukte besitzen. Sind nun die Kunstrubine echte Edelsteine oder nicht? Da zum Begriff eines echten Edelsteins zweifellos gehört, daß er ein Naturprodukt sei, gebührt den künstlichen Edelsteinen nicht die Bezeichnung echt. Gerade dieser Punkt ist außerordentlich wichtig, denn zumeist fragt das Publikum nur: "Ist der Stein echt?" Würde man nun auch künstliche Edelsteine als echte bezeichnen, so würde die Antwort lauten: "Ja", und der Käufer ginge

beruhigt mit seinem Kunstrubin nach Hause in der festen Überzeugung, einen Naturrubin erstanden zu haben. Das Publikum kennt nicht den Gegensatz natürlich — künstlich, es kennt nur den Begriff echt — unecht. Auch aus diesem Grunde soll dem Publikum bereits im Namen "Kunstrubin" der Gegensatz künstlich-natürlich klar gemacht werden.

Ist der Kunstrubin (Kunstsaphir) absolut ident mit dem Naturrubin (Natursaphir)? Wir haben gesehen, daß wenn auch häufig nur mikroskopisch sichtbare, so doch Unterschiede, weiter auch Unterschiede gegenüber verschiedenen Strahlenarten, in den Lumineszenzerscheinungen usw. beobachtet wurden, die wohl auf geringfügige Unterschiede in den färbenden Zusätzen zurückzuführen sind. Gerade diese feinsten Unterschiede sind es aber, die den Natursteinen ihre hervorragende Qualität verleihen; so sind also die Kunstrubine usw. nicht absolut ident mit den Naturprodukten. Sie kommen ihnen wohl recht nahe, aber es liegt doch eine tiefe Kluft zwischen beiden. Das eine ist eben eine seltene Schöpfung der Natur, das andere ist ein fabriksmäßig erzeugter Massenartikel. Wenn es auch manchmal recht umständlich ist und einer umfangreichen Apparatur bedarf, um Kunststeine als solche zu erkennen, so ist doch eine Unterscheidung beider möglich. Der geübte Juwelier wird in vielen Fällen bereits auf den ersten Blick sein Urteil abgeben können. In Ausnahmefällen stehen dem modernen und gewissenhaften Juwelier reichlich Mittel und Wege offen, um seinen subjektiven Eindruck auch durch objektive Merkmale zu begründen.

Wir kommen also in der Bezeichnungsfrage zu dem Schluß, daß die Namen Kunstrubin, Kunstsaphir usw. für die künstlichen Edelsteine anzuwenden sind, daß die Kunststeine keine echten Edelsteine sind, und daß sie nicht absolut ident mit den Natursteinen sind.

Diese Bezeichungen Kunstrubin, Kunstsaphir sind auch tatsächlich schon von einer Reihe von Handelskammern als zum Gebrauch am praktischesten empfohlen worden.

Die Berliner Handelskammer hat im Einverständnis mit den Handelskammern zu Frankfurt a. M., Freiburg i. Br., Hanau, Heidenheim, München, Pforzheim, Stuttgart, sowie dem Gewerberate zu Idar eine Erklärung erlassen, welche die Deutsche Goldschmiedezeitung vom 28. Juni 1913 folgend wiedergibt:

«"Bei dem Angebot und der Preisbemessung von Edelsteinen", heißt es unter anderem darin, "handelt es sich um die Feststellung von Liebhaberwerten". Die Größe der Steine, ihre Fehlerlosigkeit und Farbenschönheit kommen hierbei hauptsächlich in Betracht. Die Grundbedingung der Wertschätzung ist aber, daß ein Naturprodukt vorliegt Da die Unterscheidung des synthetischen Steines von dem natürlichen sich für den Ungeübten häufig als unmöglich erweist, so ergeben sich erhebliche Nachteile für das Publikum und für den Handel mit natürlichen Edelsteinen. Es ist deshalb dringend erforderlich, daß der Verkauf der synthetischen Edelsteine in Zukunft unter Beobachtung von Formen erfolgt, die eine Täuschung ausschließen.

Die Handelskammer empfiehlt nun, nach Befragung und unter Zustimmung von Sachverständigen, die Fabrikanten, Steinschleifer, Händler, Juweliere und Goldschmiede möchten diejenigen Produkte, welche sich als synthetische Nachbildungen vorhandener Edelsteine darstellen, als "weiße Kunstsaphire", "gelbe Kunstsaphire", "blaue Kunstsaphire", "Kunstrubine" und "Kunstspinelle" bezeichnen und diese Bezeichnung auf allen Rechnungen, Ankündigungen, Etiketten Verpackungen, Katalogen usw. durchführen. Der sogenannte synthetische Alexandrit dürfe überhaupt nicht mit dem Namen Kunstalexandrit bezeichnet werden, weil ihm die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Alexandrites fehlen, der Stein sich vielmehr nur als ein durch zwei verschiedene Farbstoffe gefärbter Korund erweist. Dieser Stein dürfe nur als Kunstkorund geführt werden, ev. mit dem Zusatz "grünrot." "Erforderlich ist es, daß beim Angebote von Schmuckgegenständen und ihrer Fakturierung klar zum Ausdruck kommt, ob in ihnen nur natürliche Edelsteine, oder nur sog. synthetische, bzw. ob beide Produkte nebeneinander enthalten sind Den Weg der Gesetzgebung für die Festlegung der Bezeichnungen zu betreten, halten wir im Augenblicke nicht für angezeigt, da wir das Vertrauen zu den Beteiligten haben, daß sie aus eigener Kraft an der Hand unserer Ratschläge der Mißstände Herr werden. Eine durchaus gebotene scharfe Aufsicht durch die Fachverbände dürfte am Platze sein. In den gesetzlichen Bestimmungen zur Bekämpfung des Betruges und des unlauteren Wettbewerbes ist eine hinreichende Handhabe gegeben, um Mißbräuche zu beseitigen, zumal nachdem durch unsere Erklärung festgelegt ist, was nach Ansicht der beteiligten Geschäftskreise eine einwandfreie Praxis erfordert. Es steht zu hoffen, daß die empfohlenen Bezeichnungen sich bald allgemein einführen, so daß es uns möglich sein wird, sie als handelsüblich im Sinne des § 346 HGB. zu publizieren."

Die Deutsche Goldschmiedezeitung knüpft daran die Bemerkung, daß eine gesetzliche Bestimmung doch eine bessere Schutzmaßregel darstellen würde, eine Ansicht, der man sich nicht verschließen kann.

Ebenso hat die Handelskammer für das Fürstentum Birkenfeld, mit dem Sitze in Idar eine Resolution beschlossen, in der gefordert wird daß die Bezeichnung "synthetische Steine" durch die Ausdrücke "künstliche Rubine", "künstliche Saphire" ersetzt werden sollen, und denselben Vorschlag hat eine in Berlin versammelte Kommission gemacht.

Nach diesem letzten Vorschlage muß die Bezeichnung "künstlich" immer angewendet werden, in Klammer kann daneben die Bezeichnung "(synthetisch)" gesetzt werden.

Es sollte unbedingt erreicht werden, daß die Bezeichnungen Kunstrubin etc. überall angewendet würden, und daß namentlich eine gesetzliche Nötigung vorhanden wäre, Schmuckstücke, in welchen entweder allein oder in Verbindung mit echten Steinen Kunststeine verwendet sind, ausdrücklich und überall als Schmuckstücke mit Kunststeinen bezeichnet zu müssen. Gegenwärtig sind beide Kategorien von Schmucksachen nebeneinander zu sehen, ohne daß vielfach die Kunststeine als solche bezeichnet würden. Durch derartige Zustände wird das Vertrauen im Publikum immer wieder erschüttert. Zwar hört man häufig die Entschuldigung, um einen so geringen Preis könne nur ein Kunststein zu haben sein, also sei aus dem Preis

schon ersichtlich, daß ein Kunststein vorliege. Diese Entschuldigung ist nicht stichhaltig, weil der Käufer zumeist keine Ahnung davon hat, was ein Kunststein wert ist und was ein Naturstein. Die Preise und die Preisunterschiede sind wohl dem Juwelier geläufig, aber nicht dem Publikum. Namentlich gilt das dann, wenn in einem Schmuckstück Natursteine und Kunststeine nebeneinander verarbeitet sind; dann fehlt für den Käufer jeder Anhaltspunkt, aus dem Preise darauf zu schließen, ob und wieviel Kunststeine verwendet sein könnten. Dem Juwelier, der nur mit Natursteinen arbeitet, kann aus diesen Zuständen ein schwerer Schaden erwachsen. Wer Gelegenheit hat, in den Geschäftsbetrieb etwas näher Einblick zu gewinnen, wird sich davon ohne weiteres überzeugen. Beispielsweise sei ein Ring mit zwei Brillanten und einem großen Rubin bei zwei Juwelieren in ähnlicher Ausführung und in gleicher Größe zu finden, wie dies in der Praxis öfters vorkommt. Der eine Juwelier, der einen Kunststein verwendet, kann als Preis etwa 1000 Mark angeben, der andere, der einen Naturstein verwendet, wird den Ring um etwa 3000 Mark verkaufen können. Der erste setzt auf das Schildchen mit dem Preis nicht die Angabe "Kunstrubin" mit Brillanten; der Käufer vermeint nun, mit dem hohen Betrag, den der sehr ähnliche Ring beim zweiten Juwelier kostet, werde der Versuch gemacht, den Käufer ganz beträchtlich zu überhalten, er sieht den zweiten Juwelier, der in diesem Falle der reelle Juwelier ist und einwandfrei arbeitet, für den unreellen Geschäftsmann an. Noch krasser tritt dieser Mißstand zutage, wenn etwa der Käufer beim ersten Juwelier noch die Auskunft erhält, es seien in dem Ring nur "echte" Steine verwendet.

Solchen Zuständen kann nur durch eine gesetzliche Regelung abgeholfen werden; sobald aber erreicht sein wird, daß die Kunststeine überall als solche bezeichnet sein müssen und daß sie nur als Kunststeine verkauft werden dürfen, wird jeder Widerstand von Seiten der Juweliere gegen die Kunststeine aufhören. Denn der Widerstand der Juweliere richtet sich nicht gegen die Steine an sich, sondern nur gegen die Mißstände. die sich beim Verkauf der Steine ergeben können. Die gesetzliche Rege-

lung würde also für beide Teile vorteilhaft sein; die Kunststeine haben sich einen Käuferkreis erworben, der ihnen auch dann nicht verloren geht, wenn die Kunststeine als Kunstrubine — Kunstsaphire etc. verkauft werden. Ebenso haben ja auch die Natursteine ihren Käuferkreis; während es aber ausgeschlossen ist, daß jemand, der einen Kunststein erwerben will, einen Naturstein kauft, ist der umgekehrte Fall, daß nämlich jemand, der einen Naturstein erwerben will, infolge der in Ermanglung einer gesetzlichen Regelung herrschenden Mißstände bei der Schaustellung und beim Verkauf der Kunststeine wider seine Absicht einen Kunststein bekommt, leicht möglich. Wenn also die gesetzliche Regelung dieser Fragen in dem vorgeschlagenen Sinne den Kunststeinen keinen Abbruch tun könnte, so ist der Mangel einer solchen Regelung geeignet, auf der anderen Seite schädigend für eine große Anzahl von reellen Geschäftsleuten zu wirken.

Wir hätten noch einen Mißstand zu erörtern, der geeignet ist, die allgemeine Unsicherheit zu erhöhen, das ist der

Export von Kunststeinen nach Indien.

Über diese Frage sind verschiedene Meinungen vorhanden. Ein sicheres Urteil, wie derzeit die Verhältnisse liegen, kann man sich deshalb nicht bilden. Ich will im folgenden einige der vorgebrachten Angaben aufnehmen, ohne allerdings einer dieser Angaben den unbedingten Vorzug zu geben.

Unter anderen berichtet Th. Ling ("Goldschmiedekunst" vom 18. Januar 1913), daß europäische Firmen in Mengen synthetische Edelsteine an indische Importeure liefern, die die Steine als solche an die eingeborenen Händler vertreiben. Erst jetzt beginne der Betrug, bis jetzt seien die Steine als das gegangen, was sie wirklich sind, als Kunststeine. Die indischen, eingeborenen Händler schlügen nun die künstlichen Steine als natürliche los und zwar zumeist an Europäer oder Amerikaner, bei indischen reichen Eingeborenen sei es sehr schwer, solche Steine als echte anzubringen.

Außer mit synthetischen Rubinen werde ein ähnlicher Schwindel mit den Türkisimitationen getrieben, die in Deutschland zumeist hergestellt werden und einen äußerst geringen Wert besitzen. Die indischen Händler hingen derartige Imitationen im Werte von 2-3 Pfennigen den Reisenden um geradezu horrende Preise an. Wiederum gelinge der Betrug nicht mit den Eingeborenen. Diese ließen sich nur in der allerersten Zeit betrügen, als die Imitationen auftauchten, jetzt seien die geringsten Kulis aufgeklärt und bezahlten nur die wahren Preise für die Imitationen.

Es ist deshalb wiederholt versucht worden, auf die synthetischen Steine einen außerordentlich hohen Eingangszoll zu setzen, um derartige Manipulationen möglichst zu verhindern. Über diesen Schutzzoll und seine Wirkungen finde ich nun mehrere Ansichten ausgesprochen. In der Bijouteriezeitung "Kosmos" (1913, Heft 24) wird angegeben, daß ein Einfuhrzoll von 130 Mark auf das Karat gelegt wurde und gelte dieser Zoll nach einer Verfügung vom September 1912 für synthetische Steine, Doubletten und alle Imitationen, ausgenommen Imitationsperlen und Glas. Demnächst sei eine neue Verfügung zu gewärtigen, nach welcher die Einfuhr überhaupt verboten werden würde. Schätzungsweise seien Mitte des Jahres 1912 in Ceylon etwa 3500 Karat Kunstrubine und 35 000 Karat Kunstsaphire vorhanden gewesen. Nach einem Berichte des Berliner Tageblattes habe Prof. Miethe in der Berliner Urania behauptet, daß ein großer Teil der in Bitterfeld hergestellten Saphire auf dem Umwege über Indien in Paris echt gemacht würden.

Dagegen teilt Herr A. Neuhäuser in den Mitteilungen des Verbandes Deutscher Juw. etc. (1913, Heft 24) mit, daß zufolge des Schutzzolles, der 100 Rupien pro Karat betrage, ein Export nicht mehr stattfindet und daß die indischen Händler und Schleifer mit größter Strenge auf absolute Reinhaltung ihres Gewerbes achten; "es ist auch nicht ein einziger Fall bekannt geworden, wo eine Mischung von echten mit unechten Steinen oder ein Angebot von unechten als echte seitens indischer Händler jemals vorgekommen ist."

Ein Export findet derzeit nach diesem Berichte nicht mehr statt: ob jedoch der Schutzzoll einen absolut sicheren Schutz gegen Einfuhr bietet, bleibt immer noch fraglich, da ja auch auf unerlaubte Weise die Steine eingeführt werden könnten und da weiter, namentlich bei großen Steinen, der Schutzzoll niedriger sein könnte als der eventuell zu erzielende Gewinn. Jedenfalls wäre es besser, wenn die Einfuhr verboten und mit Strafen belegt würde. Ein eventueller Vorrat von Kunststeinen, von dem oben gesprochen wurde, könnte sich allerdings noch immer bemerkbar machen. Es ist also auch ein Attest über die Herkunft des Steines nicht ausschlaggebend für die Echtheit desselben, wenn er nicht in rohem Zustande eingekauft wurde.

Wie kann man sich nun gegen derartige Mißstände schützen? Das Publikum kauft am besten beim reellen Juwelier und schützt sich dadurch. Wie aber schützt sich der Juwelier? Einmal durch Gründung von Untersuchungsstellen und durch fortwährende Ausbildung in den Untersuchungsmethoden, dann ist aber weiter auch eine Anregung von R. Brauns dahingehend gegeben worden, es sollte nur rohes, ungeschliffenes Material eingekauft werden; das ist freilich der beste Schutz, wird aber nur dann anwendbar sein, wenn die Steine aus Indien und den anderen Ländern nur in ungeschliffenem Zustande ausgeführt werden.

Es kommt aber häufig vor, daß Steine bereits in Schmucksachen verarbeitet sind und verkauft werden; in solchen Fällen hilft nur eine sorgfältige Untersuchung. Dabei darf man auch nicht insofern Fehlschlüsse tun, als man etwa alle Steine in alten Fassungen, in altem Familienschmuck, ohne weiteres aus Rücksicht auf das Alter des Schmuckes als echt anspricht. Im Gegenteil kommt es vor, daß Kunststeine in solchen alten Fassungen in betrügerischer Absicht von unlauteren Elementen angeboten werden.

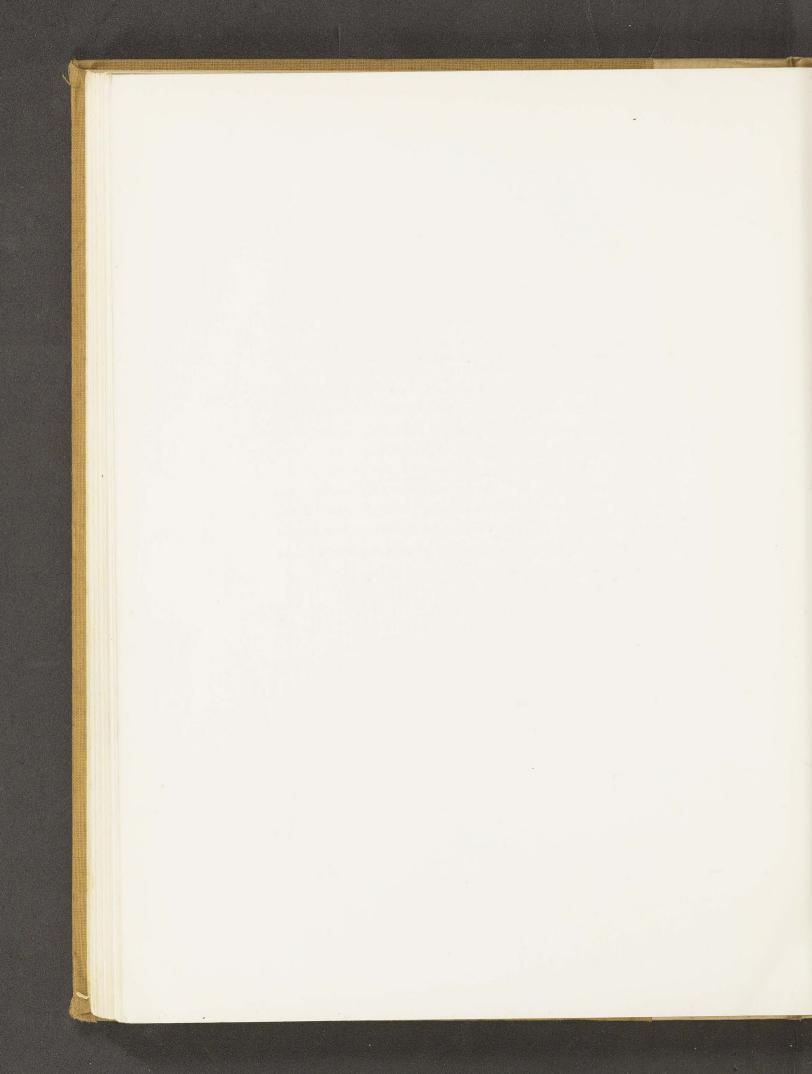
Die Frage, ob durch die künstliche Darstellung von Edelsteinen zur Verdrängung der natürlichen Steine mehr Schaden oder mehr Nutzen angerichtet wird, ist sehr verschieden beantwortet worden. So zweckmäßig die künstliche Darstellung von Edelsteinen für manche Zwecke sein mag, so sehr werden auf der anderen Seite große Werte bedroht, die leider derzeit noch wenig geschützt sind.

IV. Der Einfluß der Kunststeine auf den Preis und Absatz der Natursteine.

Jedenfalls sollte kein Mittel unversucht gelassen werden, um jene Ruhe und Sicherheit in allen beteiligten Kreisen wieder einkehren zu lassen, die vor dem Erscheinen der Kunststeine auf dem Markte bestand. Dies zu erreichen, müssen Untersuchungsstellen gegründet werden, muß die Bezeichnungsfrage entsprechend gelöst werden und ein geeigneter Zwang dahin ausgeübt werden, daß die Kunststeine immer als solche bezeichnet werden müssen; schließlich kann sich der Juwelier durch Einkauf von nur Rohmaterial schützen, soweit dies eben durchführbar ist. Im Hinblick auf die enormen Werte, die im Edelsteinhandel und den damit verknüpften Industrien und Gewerben investiert sind, wäre dringend zu wünschen, daß jene Ruhe möglichst bald zurückkehren würde.

Zur Erläuterung der Literaturzitate.

Von den Zahlen, welche bei den einzelnen Literaturzitaten angeführt sind, bedeutet die in liegender Schrift gesetzte Zahl stets die Bandzahl der betreffenden Zeitschrift, die letzte Zahl ist die Seitenzahl, die Jahreszahl des Erscheinens des betreffenden Bandes oder der Arbeit ist der Bandzahl vorausgesetzt; etwa in Klammer angegebene Zahlen bedeuten die bei einzelnen Zeitschriften üblichen "Serien" oder "Folgen." Nach Möglichkeit sind stets Jahr, Band und Seitenzahl angeführt, doch konnte bei einigen Zitaten diese Vollständigkeit nicht erreicht werden, manche Zeitschriften haben auch keine Bandnummern.



Deutsche Goldschmiede-Zeitung

Erstklassige Fachzeitschrift für das gesamte Juwelier- und Goldschmiedegewerbe. / Erscheint wöchentlich, jeden Sonnabend. / Sorgfältigst redigierter Text- und Abbildungsteil. / Behandlung aller das Fach wirtschaftlich, technisch und kunstgewerblich berührende Fragen durch Spezialmitarbeiter.

Bezugspreis:

/ In Deutschland vierteljährlich 2 Mark / Österreich-Ungarn 3 Kronen / Ausland 12 Mark jährlich



